NYPL RESEARCH LIBRARIES
3 3433 06274722 9

Digitized by Google

Digitized by Google

Annalen

Digitized by Google

Digitized by Google

ANNALEN

DER

PHYSIK UND CHEMIE.

BAND LXXVIII.

Digitized by Google

ANNALEN

DER

PHYSIK

UND

CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN

VON

J. C. POGGENDORFF.

78

ACHT UND SIEBZIGSTER BAND.

DER GANZEN FOLGE HUNDERT VIER UND FUNFZIGSTER.

NEBST ZWEI KUPFERTAFELN.

LEIPZIG, 1849.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Digitized by Google

Digitized by Google

I n h a l t

des Bandes LXXVIII der Annalen der Physik und Chemie.

Erstes Stück.

Seite

I. Die elektroskopischen Eigenschaften der geschlossenen galvanischen Kette; von R. Kohlrausch. 1

II. Eine Methode, galvanische Ströme nach absolutem Maaſse zu messen; von O. v. Feilitzsch. 21

III. Ueber die galvanische Polarisation der Platin-Elektroden durch Sauerstoff und Wasserstoff; von W. Beetz. 35

IV. Ueber den Widerstand der Luft im Schlieſsungsbogen der elektrischen Batterie; von K. W. Knochenhauer. 42

V. Ueber Seiten-Entladungen am Schlieſsungsbogen der elektrischen Batterie; von Demselben. 54

VI. Wirkung einer elektrischen Spirale auf ein in der Axe der Spirale liegendes magnetisches Theilchen; von Haedenkamp . . 58

VII. Constante Batterien; von W. Eisenlohr. 65

VIII. Ueber eine neue Varietät von Datolith; von W. Haidinger. 75

Digitized by Google

Seite

IX. Ueber eine nach Gypskrystallen gebildete Pseudomorphose von Brauneisenstein; von Demselben. 82
X. Ueber ein neues Vorkommen von Kupferkies aus dem Salzberge von Hall in Tyrol; von Demselben. 88
XI. Bemerkungen über die Oxyde des Kobalts; von C. Rammelsberg. 93
XII. Untersuchung einer Probe californischen Goldes, von London über Hamburg bezogen; von F. Oswald. 96
XIII. Versuche, das Atomgewicht des Ozons zu bestimmen; von G. Osann. 98
XIV. Ueber die Temperatur, bei der die Schieſsbaumwolle sich entzündet; von C. Marx. 100
XV. Bemerkungen über die entsprechenden Temperaturen, die Sied- und Gefrierpunkte der Körper; von J. A. Groshans. 112
XVI. Ueber die specifische Wärme und latente Schmelzwärme des Broms und die specifische Wärme des starren Quecksilbers; von V. Regnault. 118
XVII. Untersuchung über die Wärmestrahlung, Bestimmung des Reflexionsvermögens; von F. de la Provostaye und P. Desains. 128
XVIII. Ueber die Reflexion der verschiedenen Wärmearten an Metallen; von Denselben. 131
XIX. Ueber die Temperatur der Quellen im Salzkammergut und dessen nächsten Umgebungen; von Friedrich Simony. 135
XX. Ueber Pleomorphie der Titansäure; von A. Breithaupt. . . 134

(*Geschlossen am* 22. *September* 1849.)

Zweites Stück.

I. Ueber die Regenverhältnisse der Alpen; von H. Schlagintweit. 145
II. Das Bleisuperoxyd mit dem Ozon verglichen; von C. F. Schoenbein. 162

Digitized by Google

Seite

III. Das Quecksilber-Voltagometer; von M. H. Jacobi. 173

IV. Ueber die latente Wärme des Wasserdampfs bei Sättigung unter verschiedenem Druck; von V. Regnault. 196

V. Ueber die Trennung der Phosphorsäure von den Basen überhaupt und besonders von der Thonerde; von Heinrich Rose. . . . 217

VI. Ueber die verschiedenen Metaphosphorsäuren und zwei neue Säuren derselben Verbindungsproportion; von Th. Fleitmann. . . 233

VII. Experimental-Untersuchungen über Endosmose; von Ph. Jolly. 261

VIII. Zur Geschichte der Lehre von der doppelten Strahlenbrechung; von C. Marx. 272

IX. Gewicht und Gewichtsverhältnisse der Atmosphäre; von E. Schmid. 275

X. Bemerkungen über Quellenbildung; von C. Zincken. 280

XI. Historische Notiz über die specifische Wärme zusammengesetzter Körper. 282

XII. Reclamation in Betreff eines von Hrn. Doppler angegebenen Instruments; von J. Plateau. 284

XIII. Vom Durchgang des Wasserstoffgases durch starre Körper; von Louyet. 287

(*Geschlossen am* 6. *November* 1849.)

Drittes Stück.

I. Ueber die chemische Theorie der Volta'schen Säule; von C. F. Schönbein. 289

II. Ueber die endosmotischen Aequivalente und die endosmotische Theorie; von C. Ludwig. 307

III. Ueber Legumin; von P. Löwenberg. 327

IV. Ueber die verschiedenen Metaphosphorsäuren und zwei neue Säuren derselben Verbindungsproportion; von Th. Fleitmann (Schluſs). 338

V. Ueber den Einfluſs der umgebenden Mittel auf das Glühen durch Voltaismus; von W. R. Grove. 366

Digitized by Google

Seite

VI. Ueber das Gleichgewicht von homogenen starren Körpern; von W. Wertheim. 381

VII. Ueber die Natur der bisher für metallisches Titan gehaltenen Substanz; von F. Wöhler. 401

VIII. Ueber die Entfernung des Schwefelwasserstoffs aus Auflösungen bei quantitativen Analysen; von H. Rose. 405

IX. Ueber das Meteoreisen von Zacatecas; von C. Bergemann. . 406

X. Mineral-analytische Beiträge von N. J. Berlin. 413

XI. Chemische Untersuchung des Embolits oder Bromchlorsilbers; von C. F. Plattner. 417

XII. Ueber die Fessel'sche Wellenmaschine, den neueren Boutigny'schen Versuch und das Ergebniſs fortgesetzter Beobachtungen in Betreff des Verhaltens krystallisirter Substanzen gegen den Magnetismus; von Plücker. 421

XIII. Ueber die Calina oder den Höhenrauch in Spanien; von M. Willkomm. 431

(Geschlossen am 7. December 1849.)

Viertes Stück.

I. Ueber den Mechanismus der elektrischen Entladung; von Peter Rieſs. 433

II. Ueber die Scheiben, welche sich beim Zusammenstoſsen von zwei Wasserstrahlen bilden und über die Auflösung einzelner Wasserstrahlen in Tropfen; von G. Hagen. 451

III. Ueber das Gleichgewicht von homogenen starren Körpern; von W. Wertheim (Schluſs). 476

IV. Ueber die tägliche Veränderung der magnetischen Declination auf St. Helena; von E. Sabine. 494

V. Ueber eine Ableitung der Ohm'schen Gesetze, welche sich an die Theorie der Elektrostatik anschlieſst; von G. Kirchhoff. . 506

Seite

VI. Chemische Mittheilungen; von C. F. Schönbein 513

VII. Ueber die latente Wärme des Wasserdampfs bei Sättigung unter verschiedenem Druck; von V. Regnault (Schluſs). . . . 523

VIII. Ueber eine neue, sonderbare Anwendung des Verweilens der Eindrücke auf die Netzhaut; von J. Plateau. 563

IX. Ueber directe Wärme-Erzeugung durch Magnetisirung; von R. W. Grove. 567

X. Notiz über den Gegensatz von Matt und Glanz; von H. Schröder. 569

XI. Drehung der Polarisationsebene der strahlenden Wärme durch Magnetismus; von F. de la Provostaye und P. Desains. . . 571

XII. Ueber den Dillnit und Agalmatolith, die Begleiter des Diaspors von Schemnitz; von A. Hutzelmann. 575

XIII. Erläuterungen zu einer Note von M. L. Frankenheim; von W. Buff. 578

XIV. Ueber die Richtung der Schwingungen in polarisirten Lichtstrahlen; von Babinet. 580

(*Geschlossen am* 28. *December* 1849.)

Digitized by Google

Nachweis zu den Kupfertafeln.

Taf. I. — Kohlrausch, Fig. 1, S. 11; Fig. 2, S. 12; Fig. 3, S. 7; Fig S. 15; Fig. 5, S. 8. — v. Feilitzsch, Fig. 6, S. 22; Fig. 7, S. Fig. 8 und 9, S. 25. — H. Schlagintweit, Fig. 10, S. 154. Grove, Fig. 11, S. 367; Fig. 12 und 13, S. 373; Fig. 14, S. 375. Wertheim, Fig. 15 und 16, S. 387. — Jacobi, Fig. 17 und S. 177.

Taf. II. — Regnault, Fig. 1, S. 202; Fig. 2, S. 211; Fig. 3 und S. 523; Fig. 5, S. 524; Fig. 6, S. 525. — Plateau, Fig. 7, S. 56 Fig. 8, S. 564.

Berichtigung zu der Abhandlung: „Ueber Legumin" S. 3 dieses Bandes.

An der angeführten Stelle muſs es folgendermaſsen heiſsen:

Legumin aus Mandeln, mit kaltem Wasser, kochendem Alkohol u Aether ausgezogen

C 54,06 (nicht 51,06)
H 7,19.

Durch mehrstündiges Auskochen mit Wasser blieb nach der Entfernu des gebildeten Produkts mit kaltem Wasser zurück

C	50,3	51,06
H	6,9	7,7,

während das Decoct, mit Essigsäure gefällt und mit Wasser, Alkohol u Aether behandelt, gab

C	54,72	54,96	(nicht 51,72 und 51,96)
H	7,10	7,09.	

Nur so ist der aus diesen Analysen gezogene Schluſs auf eine Uebe einstimmung zwischen Legumin aus Mandeln und aus Erbsen gerech fertigt.

Löwenberg.

Digitized by Google

1849. ANNALEN №. 9.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND LXXVIII.

I. *Die elektroskopischen Eigenschaften der geschlossenen galvanischen Kette; von R. Kohlrausch.*

Bereits vor 22 Jahren machte Ohm[1]) seinen Versuch bekannt, den elektrischen Strom aus den schon länger erforschten Eigenschaften der Spannungselektricität zu erklären. Aus den damals noch wenig bekannten Stromeseigenschaften und aus einigen unvollkommenen elektroskopischen Messungen am Schlieſsungsdrahte sehr vielgliedriger, noch dazu inconstanter, Säulen erschloſs er unter Hinzuziehung einiger Hypothesen den elektroskopischen Zustand der einfachen Kette in allen ihren Theilen und gründete auf diesen Zustand sein Stromgesetz. Letzteres ist, weil es sich als Thatsache heraustellte, von den Physikern aller Nationen angenommen worden, die Theorie aber, auf welche es basirt ist, hat, wahrscheinlich weil unsere unvollkommenen Meſsinstrumente eine directe Prüfung der Behauptungen nicht zulieſsen, im Ganzen weniger Beachtung gefunden und wird von manchen Gelehrten als ein Aperçu zur Erläuterung des Zusammenhangs der Stromerscheinungen mit den Spannungserscheinungen betrachtet, während andere einen solchen Zusammenhang zwischen den elektroskopischen Eigenschaften der geschlossenen Kette und dem Strome gar nicht anzunehmen geneigt sind.

Wenn nun in neuerer Zeit die Mathematik in den verdienstvollen Arbeiten des Hrn. Kirchhoff auf jener Theorie fuſsend theils neue Gesetze ans Licht ruft, theils solche, welche auf dem Wege des Experimentes gefunden waren, mit ihr in Einklang bringt, so gewinnt die Ohm'sche Grund-

1) Die galvanische Kette, mathematisch bearbeitet von Dr. G. S. Ohm. Berlin 1827 bei Riemann.

ansicht ein neues Interesse und es dürfte wohl nicht unangemessen seyn, die elektroskopischen Eigenschaften der geschlossenen einfachen Kette mit Hülfe zureichender Meſsinstrumente einer genaueren Prüfung zu unterziehen.

Dieses ist der Zweck der gegenwärtigen Arbeit, welche, wie mir scheint, einen directen Beweis der Richtigkeit von Ohm's Ansicht über den elektrischen Zustand der Kette liefert, weswegen es denn auch nicht thunlich erscheinen konnte, die Versuche ganz unabhängig von dieser Ansicht zu behandeln.

Ein Elektrometer zu construiren, durch welches unmittelbar die äuſserst geringen elektrischen Spannungen in den verschiedenen Punkten der einfachen geschlossenen Kette mit numerischer Genauigkeit geprüft werden könnten, scheint mir vorläufig noch auſser dem Beweise der Möglichkeit zu liegen. Man kann sich indessen, wie ich an anderen Orten schon gezeigt habe, des Condensators in Verbindung mit dem Dellmann'schen Elektrometer [1]) als eines ausreichenden Mittels bedienen, die fraglichen Messungen mit Genauigkeit auszuführen. Im Allgemeinen wird dabei folgendermaſsen verfahren.

Die untere der beiden aus demselben Metalle bestehenden Condensatorplatten bleibt durch einen, drauſsen in der Erde vergrabenen gleichartigen Draht vollkommen abgeleitet. Eine Abzweigung dieses Drahtes führt zu irgend einem Punkte *a* der geschlossenen isolirten [2]) Kette. Wird nun mit der oberen Condensatorplatte eine andere Stelle *b* der Kette in metallische Verbindung gebracht, so ladet sich der Condensator mit Elektricität je nach der Spannung der Stelle *b* und der condensirenden Kraft des Condensators. Prüft man verschiedene solcher Punkte *b*, so wird die Stärke der Ladungen des Condensators proportional

1) Diese Ann. Bd. 75, S. 88.

2) Als isolirt kann man behufs dieser Versuche der Erfahrung nach, die Kette schon dann betrachten, wenn trocknes Holz ihre Verbindung mit der Erde vermittelt.

Digitized by Google

seyn der elektroskopischen Spannung an den geprüften Punkten. Man kann auch die untere Condensatorplatte, ohne sie abzuleiten mit dem Punkte *a*, die obere mit *b* verbinden. Die Erfahrung zeigt aber, daſs dadurch, wenigstens so genau es das Elektrometer anzugeben vermag, dasselbe Resultat gewonnen wird, ein Beweis, daſs die Veränderung, welche die elektrische Spannung des Punktes *a* durch die Ableitung erfahren hat, der Gröſse nach gerade ebenso an allen übrigen Punkten der ganzen Kette erfolgt ist, — eine längst bekannte Eigenschaft aller galvanischen Ketten. Es ist deswegen bei den folgenden Versuchen immer die erste der Beobachtungsarten zu denken, also der mit der Erde verbundene Punkt *a* aller elektrischen Spannung beraubt.

Will man aus irgend welchen Gründen die Condensatorplatten nicht von demselben Metalle nehmen oder überhaupt den Versuch anders einrichten, so werden zur Beurtheilung der Resultate der Messungen besondere Betrachtungen erforderlich seyn.

Erster Versuch.

Ein sehr feiner langer Draht bildete in Form eines Zickzacks den Schlieſsungsbogen einer einfachen Kette. Zu diesem Ende war er mit Hülfe von Stecknadeln [1]) auf einen leichten Holzrahmen so gespannt, daſs alle Windungen gleiche Länge hatten.

a. Wird ein Punkt dieses Drahtes abgeleitet und ein anderer Punkt, welcher dem positiven Strome entgegen lag, mit dem Condensator verbunden und so geprüft, so zeigte dieser positive Elektricität; lag aber der geprüfte Punkt auf der anderen Seite des abgeleiteten, so entstand eine negative Ladung.

1) Ich habe früher den feinen Draht auf dem Holzrahmen durch Schelllack so befestigt, daſs die unteren Winkel frei vorstanden. Es bildet sich aber bei diesem Aufschmelzen Elektricität, welche wegen des Ortes, wo sie ihren Sitz hat, nicht entweichen kann und nun nach sehr langer Zeit noch die Messungen ein Weniges iritirt.

Digitized by Google

b. Lag dieselbe Drahtlänge zwischen dem abgeleiteten und dem geprüften Punkte, so zeigte das Elektrometer genau dieselbe Spannung an, wo auch im Schlieſsungsbogen die Prüfung vorgenommen wurde.

c. Blieb irgend ein Punkt beständig abgeleitet und wurden nun successiv immer weiter von ihm abliegende Punkte geprüft, so steigerte sich die Elektricität und zwar genau proportional den zwischenliegenden Drahtlängen. Nehmen wir irgend eine Längeneinheit an, mit welcher wir die Drahtlängen messen, so wächst also bei jeder Längeneinheit die Elektricität um gleich viel, und wenn wir dieses auf die Längeneinheit erfolgende Wachsthum das Gefälle der Elektricität nennen, so würde also aus diesen Versuchen hervorgehen, daſs in einem homogenen Theile des Schlieſsungsbogens von unverändertem Querschnitte das Gefälle überall dasselbe ist.

Ich führe hier, wie in den folgenden vier Versuchen, die Zahlenangaben aus dem Grunde nicht speciell an, weil dieſs in einem sechsten complicirteren Versuche geschehen soll, welcher alle diese früheren in sich einschlieſst, doch kann ich hier bemerken, daſs bei diesen einfacheren Versuchen die Uebereinstimmung gröſser war, als in dem weiterhin ausführlich mitzutheilenden. Ich habe diese Art Untersuchungen öfters und an verschiedenen Ketten angestellt und eine Schwierigkeit, genaue Zahlenresultate zu erhalten, niemals gefunden, sobald nur jede Störung durch fremde in der Nähe der Instrumente befindliche Elektricität gehörig vermieden war. Am meisten kommt dabei auf den Condensator an, weshalb ich in einem späteren Aufsatze auf einige Vorsichtsmaſsregeln bei seinem Gebrauche aufmerksam machen werde.

Zweiter Versuch.

Gleiche Längen von verschieden dickem (übrigens immer noch sehr feinem) Silberdrahte wurden gewogen, woraus das Verhältniſs ihrer Querschnitte sich ergab. Nachdem sie in der Weingeistflamme mit dem einen Ende zu-

Digitized by Google

sammengeschmolzen waren, wurde ein Zickzack aus ihnen gebildet, welches zur Hälfte aus dem dickeren, zur Hälfte aus dem feineren Drahte bestand und mit diesem Schlieſsungsbogen die Kette geschlossen.

a. In einem einzelnen der beiden Theile dieses Bogens herrschte überall dasselbe Gefälle.

b. Wurde das eine Ende des feinen Drahtes abgeleitet und das andere Ende desselben geprüft, wobei das Elektrometer Elektricität von der Stärke *E* zeigte, und wurde nun mit der anderen dickeren Hälfte des Zickzacks, ebenso verfahren, so zeigte sich hier eine Elektricität *e*, welche sich zu *E* verhielt, wie der Querschnitt des dünneren Drahtes zu dem des dickeren. Mit anderen Worten: Es verhielten sich die Gefälle umgekehrt wie die Querschnitte.

c. Blieb ein Punkt im dicken Drahte abgeleitet, und es wurde nun allmälig die Prüfung nach dem dünneren Drahte hin fortgesetzt, so zeigte sich bei der Ankunft in diesem keinesweges ein Sprung in der elektrischen Spannung, sondern nur ein rascheres Wachsen von da an. Der letzte Querschnitt des dicken und der erste des dünnen Drahtes haben also keine eben verschiedene Spannung der Elektricität.

Dritter Versuch.

Die jetzt folgende Untersuchung hätte eigentlich einen Schlieſsungsbogen betreffen müssen, welcher aus zwei verschiedenen Metallen von gleichem Querschnitte gebildet gewesen wäre. Solche Drähte standen mir jedoch nicht zu Gebote und deshalb löthete ich einen dünnen Kupferdraht an einen dickeren Neusilberdraht, bildete aus ihnen das Zickzack und schloſs mit demselben die Kette. Vorher war der Widerstand jedes einzelnen der Drähte durch Hülfe eines Galvanometers und Rheochords bestimmt worden.

Die obigen Erfahrungen über das allmälige Wachsen der Elektricität von dem einen Endpunkte dieses Schlieſsungsbogens bis zum anderen wiederholte sich und zwar

Digitized by Google

in der Art, daſs das gesammte Wachsthum der Elektricität im Kupferdrahte zu dem gesammten Wachsthum derselben im Neusilberdrahte dasselbe Verhältniſs besaſs, in welchem die gesammten Widerstände dieser Drähte zu einander standen.

Man ist also wohl berechtigt zu behaupten, daſs

a) bei Drähten von verschiedenem Metalle aber gleichem Querschnitte die Gefälle direct wie die specifischen Widerstände der Metalle;

b) bei Drähten von verschiedenem Metalle und ungleiche Querschnitte die Gefälle direct wie die specifischen Widerstände dieser Metalle und umgekehrt wie ihre Querschnitte sich verhalten werden.

Wegen des Gesetzes der Spannungsreihe kann es nicht befremden, wenn der Condensator keine Spur von der elektrischen Differenz angiebt, welche an der Berührungsstelle zwischen Kupfer und Neusilber stattfinden muſs.

Vierter Versuch.

Es ward jetzt zur Prüfung der elektroskopischen Spannung in der Flüssigkeit geschritten. Zu dem Ende war in einem mit Wachs wasserdicht gemachten Holzkasten eine Daniell'sche Kette von prismatischer Gestalt der Flüssigkeit construirt. Am einen Ende des Kastens stand, diesen ausfüllend, eine Kupfertafel in Kupfervitriollösung, ihr parallel gegenüber die Zinktafel in einem Thonbecher und Zinkvitriol. Der obere Rand des Kastens trug eine Längentheilung. An Brettchen, welche unten zum festeren Aufsetzen auf den Rand des Kastens mit schwarzen Stahlspitzen (Nähnadelspitzen) versehen waren, wurden Kupferdrähte befestigt, welche in die Lösung des Kupfervitriols tauchten und also in bestimmte beliebige Entfernungen von einander gebracht werden konnten. Nachdem die Kette geschlossen war, ward der eine der eintauchenden Drähte durch Hülfe einer oben angebrachten Klemmschraube abgeleitet, der andere mit dem Condensator verbunden.

Auch in der Lösung des Kupfervitriols zeigt sich die-

Digitized by Google

selbe regelmäſsige Zunahme der Elektricität mit der Entfernung der Prüfungsdrähte von einander. Positiv erschien dieselbe, wenn der mit dem Condensator verbundene Punkt der Flüssigkeit dem positiven Strome entgegen lag, negativ im umgekehrten Falle.

Fünfter Versuch.

Nach Ohm's Ansicht muſs in demselben Querschnitte überall dieselbe elektrische Spannung herrschen. In einem festen Körper, z. B. einem Drahte, ist eine Prüfung dieser Behauptung nicht anzustellen, wohl aber erscheint dieſs möglich in einem Querschnitte der Flüssigkeit.

Zu dem Ende wurden, wie die Figur 3. Tafel I. zeigt, die im vorigen Versuche genannten, in die Flüssigkeit eintauchenden Kupferdrähte durch Schellack in Metallhülsen eingekittet und das unten hervorragende Ende ebenfalls mit diesem Lack überzogen. Die Hülsen lieſsen sich in zwei an einem Brettchen befindlichen Korkstücken mit sanfter Reibung herauf- und herabschieben, bewahrten aber dabei genau die senkrechte Lage. Ein sanfter Strich mit einer sehr feinen Feile entblöſste die äuſserste Spitze dieses Probedrahtes von ihrem isolirenden Ueberzuge. Da das horizontale Brettchen die doppelte Breite des Kastens hatte, sich also seitlich verschieben lieſs, konnte durch diese Vorrichtung jeder Punkt desselben Querschnittes der Flüssigkeit mit dem Condensator in Verbindung gesetzt oder auch abgeleitet werden.

Setzte ich nun zwei solcher Prüfungsdrähte in eine gewisse Entfernung von einander, leitete den einen ab und prüfte den anderen am Condensator, so bekam ich immer, ich mochte einen oder beide Drähte seitlich vorrücken, heben oder senken, genau dieselbe elektrische Wirkung, sobald ich nur mit ihnen in denselben Querschnitten geblieben war.

Daſs gegen die Beweiskraft dieses Versuches Einwendungen gemacht werden könnten, stelle ich nicht in Abrede und bemerke nur, daſs es gleichgültig war, wie dick

Digitized by Google

der eingetauchte Theil des Prüfungsdrahtes mit Schelllack überzogen wurde.

Sechster Versuch.

1.

Die vorigen Versuche bestätigen in allen Stücken die Ohm'sche Ansicht von der elektroskopischen Beschaffenheit der geschlossenen Kette. Ohm giebt aber mehr; seine Theorie lehrt die elektroskopische Kraft jeder einzelnen Stelle aus der Gesammtspannung der offenen Kette und der Kenntniſs der reducirten Längen aller einzelnen Theile genau vorher zu bestimmen. Es soll jetzt ein Versuch vorgelegt werden, welcher, die früheren in sich fassend, als Prüfung der gesammten Theorie angesehen werden kann, auf welche also ein Blick zu werfen, so weit es die Berechnung der Messungen mit sich bringt, unerläſslich seyn wird.

Die Anordnung des Versuches wird leicht aus Fig. 5. Taf. I. zu entnehmen seyn. Ein hölzerner mit Wachs innen überzogener und mit 3 Stellschrauben versehener Kasten enthält die Daniell'sche Kette. Die Zinktafel *b* steht in dem Thonbecher mit Zinkvitriol. Weil diese Tafel die Breite und Tiefe des parallelepipedischen Kastens ausfüllen soll, ist letzterer zur Aufnahme des Thonbechers durch Wegnahme des Holzes, so weit es nöthig, vertieft und seitlich erweitert. Die Zinktafel, welche aus unreinem Zink bestand, wie es im Handel in dicken Blechen vorkommt, und die Kupfertafel *a* sind durch Einlassen und Hülfe gleichnamiger Metallstifte an Holzstücke so befestigt, daſs sie perpendikulär in dem Kasten herabhängen, wenn diese Hölzer, welche mit Nähnadelspitzen unten versehen sind, auf den Kasten aufgedrückt werden. An jede Metallplatte ist ein dicker Kupferdraht gelöthet, welcher oben ein Quecksilbernäpfchen trägt [1]). Geschlossen wird die Kette durch

1) Man schiebt zu dem Ende auf den vorher amalgamirten Draht einen kurzen Kork, um welchen zur Aufnahme des Quecksilbers Papier gewickelt und durch Binden befestigt ist. Statt des Papiers darf man in diesem Falle kein Glasröhrchen nehmen.

Digitized by Google

einen langen im Zickzack geformten feinen Draht, welcher durch Hülfe von Stecknadeln auf einen leichten Holzrahmen gespannt ist. Die Enden dieses Drahtes sind an zwei dicke Kupferdrähte gelöthet, welche in dem Holzrahmen stecken und in die Quecksilbernäpfchen *c* und *d* eintauchen [1]). Soll nun die Kette geöffnet werden, so neigt man den Rahmen vorn über. In der Figur bemerkt man, wie diese Bewegung bewerkstelligt ist; eine Spiralfeder zieht den Rahmen zurück, ein Stift bei *e* aber verhindert sein weiteres Zurückweichen, so daſs er zum Schlusse der Kette aufrecht steht. Wird er nun vorn herüber gebogen, so werden die Drähte aus den Näpfchen *c* und *d* herausgehoben.

Vor dem Kasten steht in geringer Entfernung der Condensator und zwischen beiden in passender Höhe ein drittes Quecksilbernäpfchen, welches in der Figur nicht angegeben ist und welches ich, weil seiner noch zuweilen Erwähnung geschieht, *q* nenne. Will man nun irgend einen Punkt der Kette untersuchen, so bringt man ihn in metallische Verbindung mit diesem Näpfchen, während man durch einen Draht mit isolirender Handhabe [2]) die obere Condensatorplatte ebenfalls mit demselben in Verbindung setzt.

Das über der Zinktafel befindliche Quecksilbernäpfchen *d* sollte nun mit der Erde durch einen Kupferdraht in leitender Verbindung bleiben, während successiv der zweite,

1) Man steckt die vorn verzinnten und hinten amalgamirten Kupferdrähte durch die Holzleiste mit ziemlich fester Reibung durch, löthet an den einen den auf einer Rolle befindlichen feinen Draht, bildet bei mäſsiger Anspannung das Zickzack, wickelt ihn einige Mal um das verzinnte Ende des anderen Kupferdrahtes und löthet ihn hier ebenfalls fest.

2) An die Mitte eines an beiden Enden rechtwinklich herabgebogenen Drahtes schmilzt man einen kurzen Lackcylinder und an diesen zur Handhabe einen Kork. Man muſs sich hüten, daſs das Lack beim zur Seite Legen des Drahtes niemals berührt wird, weil man sonst Elektricität erzeugt, welche den Versuch gefährdet. Eine Zange von trocknem Holze würde zum Halten des Drahtes auch genügen, ihn aber beim Laden des Condensators mit der Hand anzufassen ist unthunlich, weil dadurch ein neues elektrisches Element in den Versuch gebracht würde.

Digitized by Google

vierte und sechste untere Winkel des Zickzacks [1]), dann das Quecksilbernäpfchen *c* und endlich an mehreren Stellen die Lösung des Kupfervitriols im Kasten durch Hülfe des Condensators zu prüfen waren.

2.

Es fragt sich nun, wie man sich nach der Ohm'schen Theorie die Vertheilung der Elektricität in dieser Kette zu denken habe.

A. Würde man mit Hrn. Buff [2]) die Annahme machen, daſs bei der geschlossenen Daniell'schen Kette als einzige Triebkraft die elektrische Differenz zwischen Kupfer und Zink thätig sey; würde man ferner voraussetzen, daſs eine elektrische Einwirkung weder in der Berührung der Metalle mit den Flüssigkeiten, noch in der Berührung dieser unter einander zu suchen sey [3]); würde man endlich den feinen Zickzackdraht als aus Kupfer bestehend sich denken und von der Anwesenheit des Quecksilbers in dem Näpfchen abstrahiren: so wäre hier die einzige Erregungsstelle der Kette an dem Punkte, wo der Kupferdraht an die Zinktafel *b* gelöthet ist. Der positive Strom läuft also durch die Flüssigkeit nach der Kupfertafel *a* und von dieser durch das Zickzack nach der Tafel *b* zurück. Während im Punkte *d*, durch die Ableitung nach der Erde hin, die elektroskopische Spannung Null ist, wird jetzt die ganze Kette freie positive Elektricität zeigen müssen, ausgenommen den dicken an die Zinktafel gelötheten Kupferdraht, welcher negativ seyn wird, aber, weil er wegen seines ganz unbedeutenden Widerstandes auch nur ein ganz unbedeutendes elektrisches Gefälle hat, nur ein Minimum von

1) Es genügt schon, zur Verbindung mit dem Quecksilbernäpfchen *q* einen passend gebogenen Draht an die Stecknadeln im unteren Theil des Rahmens zu hängen.

2) Diese Ann. Bd. 73, S. 510.

3) Dieſs ist durch die erste Annahme noch nicht ausgeschlossen, denn die fraglichen Einwirkungen könnten sich gerade aufheben, so daſs die Triebkraft der Kette doch bloſs in der Differenz zwischen Kupfer und Zink beruhte.

Digitized by Google

Spannung zeigen kann. Es ist hier so gut, als wäre dieser Draht gar nicht vorhanden und es berührte der feine Zickzackdraht die Zinktafel unmittelbar, sey aber sogleich über der Berührungsstelle mit der Erde in leitender Verbindung.

Eine graphische Darstellung in Fig. 1. Taf. I. versinnlicht nun am bequemsten die Vertheilung der Elektricität in dieser ihrer Natur nach möglichst einfach gedachten Kette. *db'* stellt ihre ganze Länge zu einer einzigen geraden Linie auseinandergezogen vor, welche als Abscissenlinie benutzt wird; *da* soll dabei den zickzackförmigen Draht bedeuten, *aa'* die Kupfertafel, *a'b* die Flüssigkeit, (bei welcher wir uns der Einfachheit wegen die beiden Vitriole als gleich gute Elektricitäts-Leiter denken) *bb'* die Zinktafel. Die Längen dieser einzelnen Linien mögen den wirklichen Längen der durch sie vorgestellten Theile der Kette proportional gedacht werden, was in der Figur, des Raumes wegen, nur sehr unvollkommen wiedergegeben ist. Der mit dem Quecksilbernäpfchen *d* der Fig. 5 identische Punkt *d* des Schluſsleiters *da* steht durch einen Kupferdraht mit der Erde in Verbindung und muſs zugleich, was sich natürlich nicht zeichnen läſst, mit dem Punkte *b'* der Zinktafel in Berührung gedacht werden, damit die Kette geschlossen erscheint.

Stellt nun *b'i* die elektrische Differenz zwischen Kupfer und Zink vor, und theilt man diese Linie nach dem Verhältnisse der reducirten Längen der gezeichneten vier Theile der Kette, so ergiebt sich das elektrische Gefälle für jeden einzelnen dieser Theile. Da dieses für die Metallplatten *aa'* und *bb'* so ziemlich gleich Null ausfallen muſs, wird man also *b'i* nur so zu theilen brauchen, daſs *b'n* zu *ni* sich verhält, wie die reducirte Länge des Schlieſsungsbogens *da* zu der reducirten Länge der Flüssigkeit *a'b*. Wird dann $ae = a'f = bn$ gemacht, so begränzt die Linie *defci* alle in der Abscissenlinie *db'* zu errichtenden, die elektrische Spannung in den einzelnen Punkten der Kette bezeichnenden Ordinaten.

Digitized by Google

Würde man die Abscissenlinie nicht aus den wirkliche sondern aus den reducirten Längen der Theile der Ket gebildet haben, so leuchtet ein, daſs eine einzige gera Linie nicht als Begränzung der Ordinaten hätte erschein müssen, wie *dc* in Fig. 2. Hier ist es nun leicht, zu e kennen, wie eine Prüfung dieser Ohm'schen Theorie b werkstelligt wird. Man bestimmt durch Hülfe des Conde sators und Elektrometers bei frisch geöffneter Kette d elektrische Differenz *bc* und findet diese gleich *a*; dara prüft man bei geschlossener Kette irgend einen Punkt de selben z. B. *g* und findet eine Spannung *ul*; ist dann d reducirte Länge *db* der ganzen Kette gleich *l* und die r ducirte Länge von *dg* gleich λ, so muſs $u = \frac{\lambda}{l} . a$ seyn.

B. Im Vorigen war die Annahme gemacht, daſs a Triebkraft der Daniell'schen Kette einzig und allein d elektrische Differenz zwischen Kupfer und Zink thätig se Ich muſs dieses jedoch in Abrede stellen, denn ein sel erheblicher Theil von der elektromotorischen Kraft diese Kette rührt, nach meinen Erfahrungen, eben von der Ei wirkung der Flüssigkeiten her. Es wird nöthig seyn da über einiges zu sagen und zu dem Ende schon an diese Stelle einen Theil des sechsten Versuches selbst abzu handeln.

Es sollte zunächst nämlich die Triebkraft *a*, welche be der Berechnung in der Formel $\frac{\lambda}{l} . a$ den einen Factor bil det, durch Versuche genau ausgemittelt werden. Nun hatt ich mich zu gewissen anderen Zwecken vorher eines Con densators bedient, bei welchem die untere Platte aus Ku pfer, die obere aus eben solchem unreinem Zink bestand wie die Zinkplatte in der Daniell'schen Kette, und wollt diesen Condensator, weil er eine groſse Constanz in sei nen Angaben besaſs, zu den in Frage stehenden Versu chen benutzen.

a. Die Zinktafel ward nun auf die Kupfertafel, welche durch einen Kupferdraht beständig abgeleitet blieb, herab

Digitized by Google

gelassen, und durch einen isolirten Zinkdraht mit ihr verbunden. Darauf ward sie bis zum Elektrometer gehoben und nun die Spannung der gewonnenen Elektricität bestimmt. $17^\circ,4$ Torsion waren erforderlich, den Waagebalken auf 30° zu stellen [1]); 4,17 stellte also die elektrische Differenz zwischen Zink und Kupfer vor, welche ich kurzweg durch *ZK* ausdrücken will.

b. Die Kette ward durch Neigung des Rahmens geöffnet, das Quecksilbernäpfchen *c* der Kupfertafel abgeleitet, und das Näpfchen *d* der Zinktafel mit der Zinkplatte des Condensators verbunden. Bei dieser Combination fand also gar keine Erregung bei der Berührung verschiedenartiger Metalle statt, es muſste vielmehr, wenn der Condensator dennoch geladen wurde, diese Ladung lediglich der combinirten elektrischen Erregung der Metalle durch die Flüssigkeiten oder der elektrischen Wirkung der Flüssigkeiten auf einander zugeschrieben werden. Der Versuch zeigte eine negative Ladung der Zinkplatte des Condensators, wobei $T = 20^\circ,1$, $\sqrt{T} = 4{,}48$, also selbst bedeutender war als die Differenz *ZK*. Ich will diese elektrische Einwirkung der Flüssigkeiten durch *F* bezeichnen.

c. Es ward nun das Quecksilbernäpfchen *d* der Zinktafel abgeleitet und das der Kupfertafel bei geöffneter Kette mit der Zinkplatte des Condensators verbunden. Diese Anordnung muſste positive Elektricität erzeugen und zwar von der Stärke $2ZK + F$. In der That fand sich $T = 168$ also $\sqrt{T} = 12{,}96$. Wenn nun $2JK + F$ nach den Versuchen *a* und *b* nur 12,82 liefert, so hat das seinen Grund in zwei Umständen. Erstlich erleidet in der zum Einstel-

1) Um den Lesern, welche von dem Gebrauche meiner Tabellen bei dem Dellmann'schen Elektrometer schwerlich eine geläufige Vorstellung bekommen, bevor sie das Instrument selbst zu benutzen anfangen, die Uebersicht bei den Zahlenangaben zu erleichtern, habe ich dasselbe hier als Torsionswaage benutzt, und unter Beachtung der Stärke des jedesmaligen Luftstromes die Torsion *T* des Glasfadens bestimmt, welche erforderlich war, den Waagebalken bis auf 30° an das Streifchen heranzubringen. Die Quadratwurzeln aus den Torsionen sind dann die vergleichenden Maaſse der elektrischen Werthe.

Digitized by Google

len des Waagebalkens erforderlichen Zeit die schwächere Elektricität einen verhältniſsmäſsig gröſseren Verlust [1]) und zweitens läſst die elastische Nachwirkung des Fadens die stärkere elektrische Abstoſsung verhältniſsmäſsig zu groſs erscheinen gegen die schwächere [2]). Bedient man sich bei diesen Versuchen der Methode der Ausschlagswinkel unter Benutzung der Tabellen, so bekommt man in der That eine geringere Abweichung in den Resultaten.

Ich habe früher schon bemerkt, daſs den Angaben eines Condensators in sofern nicht zu trauen ist, als er oft die Elektricität der einen Art beständig um ein bestimmtes Maaſs zu groſs, die der entgegengesetzten um eben so viel zu klein angiebt [3]). In einem späteren Aufsatze werde ich beweisen, daſs die in *a* und *b* angegebenen Zahlen für *ZK* und *F* auch durch den absichtlichsten Zweifel nur eine geringe Modification ihres Verhältnisses erleiden und daſs, was hier viel wichtiger erscheint, der erregende Einfluſs F der Flüssigkeiten in der Daniell'schen Kette nicht verschwindet, wenn sie geschlossen wird, vielmehr auch bei namhaften Strömen unverändert fortbesteht.

Wir müssen nun zu der Frage zurückkehren, wie man sich nach diesen Erfahrungen den Zustand freier Elektricität in der geschlossenen Kette zu denken habe.

Welcher Art die elektrische Erregung jedes einzelnen der Metalle sey, geht aus den angegebenen Versuchen nicht hervor. Die Erscheinung würde ihre Erklärung auf verschiedene Art finden können. Es könnte etwa nur eins der Metalle elektrisch, oder beide könnten positiv, das Zink so viel schwächer, oder beide negativ, das Zink so viel stärker, oder das Kupfer könnte positiv, das Zink negativ durch die Berührung mit der Flüssigkeit geworden seyn, und immer würde der Condensator dasselbe Resul-

1) Diese Annalen Bd. 71 S. 375 hat Hr. Rieſs diese Bemerkung gemacht. Vergl. ferner Bd. 72, S. 374.

2) Diese Ann. Bd. 72, S. 395, §. 16.

3) Diese Ann. Bd. 75, S. 94, §. 5. Ferner ein Aufsatz von Hrn. Buff in den Ann. der Chemie und Pharmacie Bd. 41, S. 129.

Digitized by Google

tat haben zeigen können, natürlich auch dann, wenn man die Elektricitäts-Quelle in der Berührung der beiden Vitriole suchen wollte. Es werden nun wohl ohne Zweifel beide Metalle wirklich negativ, für die Prüfung der Ohm'schen Theorie durch den beabsichtigten Versuch aber ist es vollkommen gleichgültig, welche der obigen Hypothesen man annimmt, wie die graphische Darstellung Fig. 4. zeigen mag.

ab stelle den Schlieſungsbogen vor, cd die Lösung des Kupfervitriols, de die des Zinkvitriols, alles in reducirten Längen. Die Kupfertafel bc und die Zinktafel ef hätten danach als Punkte erscheinen müssen; wenn sie aus anderen Gründen dennoch als kleine Linien erscheinen, so ist ihnen wenigstens in den Linien mn und po kein elektrisches Gefälle zugetheilt. Das Ende a des Kupferdrahtes ab wird wieder mit f in Berührung und auſserdem nach der Erde abgeleitet gedacht. $fo = ZK$ stellt nun die positive Erregung der Zinkplatte vor.

a. Wir nehmen zuerst an, der Einfluſs F der Flüssigkeiten beruhe bloſs auf der Berührung des Zinks durch den Zinkvitriol, was der Wahrheit vielleicht am nächsten kommen mag. Dann wird der Zinkvitriol vom Zink mit der Stärke pq positiv erregt, so daſs $pq = F$ ist, und die Elektricität steigt von dem Nullpunkte bei a in der einzigen geraden Linie $amnq$ allmälig positiv an, und macht dann an den beiden Gränzen der Zinktafel die Sprünge qp und of.

b. Beide Metalle werden negativ erregt gedacht, doch natürlich so, daſs die Differenz der Erregungen gleich F ist. Die Linie $amnrspof$ bildet die Vertheilungsfigur, wobei $ps - nr = F = pq$ ist, so daſs rs mit nq parallel läuft.

c. Das Kupfer sey positiv, das Zink negativ durch die Flüssigkeit erregt. Die Vertheilungsfigur ist $amnwxpof$.

d. Beide Metalle positiv angenommen: $amntvpof$.

e. Endlich: Man sieht F bloſs in der gegenseitigen Berührung der Flüssigkeiten, wobei der Kupfervitriol dann

Digitized by Google

positiv erregt angenommen werden müſste. Dann ist die Vertheilungsfigur *amnyzpof* zu denken.

Bei allen diesen Annahmen laufen also die Linien, welche das Anwachsen der Elektricität von Querschnitt zu Querschnitt in der Kette versinnlichen, parallel mit einander, und darin eben findet die Ohm'sche Theorie die Erklärung, warum mit allen so eben vorgebrachten Annahmen genau dieselbe Stromstärke verbunden seyn würde. Soviel sieht man sogleich, und darauf kam es zunächst an:

Besteht zwischen Kupfervitriol und Kupfer irgend eine elektrische Differenz, so daſs also im Kupfervitriol der Kette selbst der elektrische Zustand nicht durch die Linie *nq* dargestellt wird, sondern durch eine der anderen mit *nq* parallelen Linien, so wird doch, sobald man den elektrischen Zustand in den auf einander folgenden Querschnitten dieser Flüssigkeit durch Eintauchen eines Kupferdrahtes untersucht, scheinbar die Linie *nq* als Resultat der Prüfung hervorgehn müssen, weil hier derselbe Einfluſs doppelt und zwar in entgegengesetztem Sinne eintritt.

Ebenso leuchtet ein, daſs vermöge des Gesetzes der Spannungsreihe der Versuch eine einzige gerade Linie *am* ergeben werde, auch wenn ein Theil des Schlieſsungsbogens aus einem anderen Metalle bestände, vorausgesetzt, daſs die Verbindung zwischen dem Schlieſsungsbogen und dem Condensator durch ein Metall bewerkstelligt wird. Wäre in Fig. 4 der Theil *ab* aus einem positiveren Metalle als Kupfer construirt, z. B. aus Messing, so würde die Vertheilungsfigur in der Linie $a\beta\gamma\delta mn$ u. s. w. hervortreten; der Condensator jedoch zeigt bloſs die Linie *am*.

3.

Nachdem nun der Berechnung der Versuche kein Hinderniſs mehr im Wege steht, können dieselben selbst vorgelegt werden.

a. Die Triebkraft *a* der Kette ist oben schon gefunden, wo für JK die Zahl 4,17 und für $2Zk + F$ die Zahl 12,96 angegeben ist. Danach ist die Triebkraft der Kette 12,96 — 4,17 oder 8,79.

b.

Digitized by Google

b. Das Zickzack war aus sehr feinem Messingdraht construirt, wie er im Handel No. 12 vorkommt, und hatte im Ganzen eine Länge von 172,77 par. Zoll. Sein gesammter Widerstand betrug so viel wie der von 474 Zoll des auf einem Rheochord befindlichen Neusilberdrahtes. Da die einzelnen Windungen genau gleiche Länge hatten, war also ihr Widerstand gegeben.

c. Nachdem die Kette zwei Stunden lang geschlossen gestanden hatte, wurde sie durch Neigung des Rahmens geöffnet und nun der Widerstand der Kette selbst (der gesammten Flüssigkeiten) durch Hülfe eines Galvanometers und des Rheochords nach Wheatstone's Methode [1]) bestimmt und gleich 643,5 Zoll des Meſsdrahtes befunden.

d. Nach der Horsford'schen Methode [2]) wurde bei geöffneter Kette der Widerstand von 1 Zoll der Lösung des Kupfervitriols gleich 67,5 Zoll des Meſsdrathes bestimmt. Da nun die beiden Metallplatten 9 Zoll von einander abstanden und die ersten 8 Zoll durch den Kupfervitriol allein gebildet wurden, so bleibt für den neunten, aus beiden Vitriolen zusammengesetzten Zoll noch ein Widerstand von 103,5 Zoll, was an sich nichts unwahrscheinliches enthält.

e. Es wurde nun bei geschlossener Kette zur Prüfung der elektroskopischen Kraft einzelner Punkte geschritten, während das Quecksilbernäpfchen *d* abgeleitet blieb. Folgende Punkte wurden successiv mit dem Condensator verbunden und für jeden die Torsion T des Elektrometers bestimmt.

α. Der zweite untere Winkel des Zickzacks $T = 25{,}2$.

β. Der vierte untere Winkel des Zickzacks $T = 36{,}2$.

γ. Der sechste untere Winkel des Zickzacks $T = 47{,}1$.

δ. Das Quecksilbernäpfchen *c* der Kupfertaf. $T = 62$.

ε. Die Lösung des Kupfervitriols 2,02 Zoll von der Kupferplatte $T = 84{,}7$.

ζ. Die Lösung des Kupfervitriols 4,02 Zoll von der Kupferplatte $T = 103{,}3$.

1) Diese Annalen Bd. 62, S. 526.

2) Ebend. Bd. 70, p. 238.

Digitized by Google

η. Die Lösung des Kupfervitriols 6 Zoll von der Kupferplatte $T = 123{,}3$.

ϑ. Die Lösung des Kupfervitriols 8 Zoll von der Kupferplatte $T = 147{,}2$.

Aus diesen Werthen von T ist die Quadratwurzel zu ziehen und dann von allen diesen Wurzeln, weil der Condensator seiner Natur nach die Elektricität immer um JK zu groſs angegeben hat, die Zahl 4,17 zu subtrahiren. Die so entstehenden Zahlen finden sich in der Tabelle und zwar in der Spalte, welche mit „*u* beobachtet" überschrieben ist, während in der Spalte „*u* berechnet" die Werthe enthalten sind, welche sich aus der Formel $\frac{\lambda}{l} a = u$ unter Hinzuziehung der in den Versuchen *a*, *b*, *c* und *d* gewonnenen Resultate ergeben.

	λ	*u* berechnet.	*u* beobachtet.
α	118,5	0,93	0,85
β	237	1,86	1,85
γ	355,5	2,80	2,69
δ	474	3,73	3,70
ε	610,3	4,80	5,03
ζ	745,3	5,86	5,99
η	879	6,91	6,93
ϑ	1014	7,98	7,96

Beim Anblicke dieser Zahlen muſs wohl jeder Zweifel an der Richtigkeit der Formel verschwinden, gesetzt auch, es fehlte noch an der äuſsersten Genauigkeit in der Uebereinstimmung. Diese ist immerhin bedeutend, wenn man bedenkt, daſs jedesmal nur eine einzige Messung mit dem Elektrometer gemacht ist. Würde man eine sich absolut gleichbleibende Kette construiren können, so daſs es also nicht darauf ankäme, möglichst rasch die Versuchsreihe zu beendigen, würde man also jedes einzelne *u* aus einem Mittel mehrerer Beobachtungen entnehmen können, so würde die Uebereinstimmung bei weitem gröſser werden, denn der Condensator, viel weniger das Elektrometer, ist mehr oder weniger schwankend in seinen Angaben. Genau gleich bleibt sich aber eine Kette während des Zeitraums

Digitized by Google

einiger Stunden weder in ihrer Triebkraft noch in ihrer Länge, so daſs es zweckmäſsig erscheint, diese Elemente nicht bloſs im Anfange, sondern auch am Ende der Versuchsreihe zu bestimmen und beide Resultate bei der Rechnung zu benutzen. Dieſs ist bei dem berechneten *u* in der Tabelle nicht geschehen, der Versuch aber wurde allerdings zu diesem Zwecke eingerichtet und die Zeit jeder einzelnen Messung notirt. Unter der Voraussetzung, daſs die in der Kette vorgegangenen kleinen Veränderungen mit der Zeit gleichförmig entstanden seyen, wurde die Rechnung wiederholt. Dadurch stellen sich die Zahlen ein Weniges günstiger, doch erreicht die anzubringende Correction nur einige Einheiten in der zweiten Decimalstelle, so daſs die Abweichungen offenbar noch einen anderen Grund haben. Obschon ich diesen theils mit Gewiſsheit, theils mit Wahrscheinlichkeit anzugeben vermag, scheint es doch, da er unabhängig von der Ohm'schen Theorie ist, nicht der Mühe werth, weitere Worte über die Sache zu verlieren.

ι. Der zur Prüfung der Flüssigkeit eingetauchte Kupferdraht wurde auch in die Lösung des Zinkvitriols innerhalb des Thonbechers getaucht. Hier aber war kein bestimmtes Resultat zu erzielen. Die Elektricität nahm hier, während der Draht nicht verrückt wurde, in rasch auf einander folgenden Versuchen erst bedeutend ab und stieg dann bis fast zu der Stärke 7,96, wie sie sich vor dem Thonbecher im Kupfervitriol gezeigt hatte, ein Beweis, daſs der eintauchende Draht Veränderungen seiner Oberfläche erleiden muſste.

Es mag nun zuletzt noch verstattet seyn, mit einigen wenigen Worten das Feld der Kritik zu betreten.

Ohm's Theorie der Kette läſst sich ihren Grundzügen nach folgendermaſsen wiedergeben:

Thatsache ist die Erscheinung von Spannungselektricität durch den Contact verschiedenartiger Metalle. Denkt man durch einen auſserhalb der Spannungsreihe liegenden Leiter die sich berührenden Metalle verbunden, so werden

die entgegengesetzten Elektricitäten nach beiden Seiten in dem gebildeten Ringe abflieſsen. Zeigt nun die Er rung, daſs dennoch dieselbe Spannung an der Berühru stelle bestehen bleibt, daſs also ein beständiges Abflie nach den Seiten hin gedacht werden muſs, und findet trotz dessen nirgends in dem Ringe eine wachsende A häufung von Elektricität, so kann dieser Zustand nur d seine Erklärung finden, daſs jeder Querschnitt nach einen Seite ebenso viel Elektricität abgiebt, als er in selben Zeit von der anderen her bekommt. Verbindet r damit die Hypothese, daſs die Gröſse des Ueberganges Elektricität zwischen zwei benachbarten Querschnitten Unterschiede ihrer Spannungen proportional sey und rücksichtigt man die Erfahrung der verschiedenen Leitung higkeit verschiedenartiger Materie, so ergiebt sich von sel die Vertheilung der elektroskopischen Elektricität du die Länge der Kette, wie auch dieselbe gestaltet sey.

Aus dieser Vertheilung ist aber das Stromgesetz ab leiten, wie am einfachsten Falle gezeigt werden mag [1]).

Man denke sich zu dem Ende die Flüssigkeit in p matischer Gestalt, und den Schlieſsungsbogen aus so di nem Drahte bestehend, daſs eine Längeneinheit von i denselben Widerstand bietet wie dieselbe Längeneinh der Flüssigkeit. Nun vertheilt sich die elektrische Di renz E der beiden Metalle, welche als die einzige El tricitätsquelle in der Kette angenommen werden mag, nau gleichförmig durch die ganze Länge derselben, so d zwei Querschnitte, welche um die Längeneinheit von e ander abstehen, genau dieselbe Differenz der elektrosk pischen Spannung besitzen. Bestände die wirkliche Län der Kette aus m Längeneinheiten, so würde die letzt nannte Differenz der um die Längeneinheit von einand entfernten Querschnitte gleich $\frac{E}{m}$ seyn. Je gröſser also würde, das heiſst, je länger man sich die Kette däch

1) Hr. Ohm muſs verzeihen, daſs hier ein einzelner Fall hervorgehob wird, während seine allgemeine Deduction bekannt ist.

Digitized by Google

desto geringer würde die Differenz $\frac{E}{m}$ in der Spannung dieser Querschnitte. Von ihr aber hat man die Gröſse des Ueberganges der Elektricität in der Zeiteinheit, nämlich die Stromstärke, abhängig gedacht, und ist also vollkommen berechtigt, dieselbe $\frac{E}{m}$ proportional zu setzen.

Man sieht, das ganze Gebäude ist auf die Annahme basirt, daſs der elektrische Strom in einer wirklichen Fortbewegung der Elektricität von Qnerschnitt zu Querschnitt der Kette bestehe; es steht und fällt mit dieser Annahme. Mag aber auch an der Richtigkeit dieser gezweifelt werden, ein inniger Zusammenhang zwischen dem Strome und der Vertheilung der elektroskopischen Elektricität durch die ganze Ausdehnung der Kette ist schon deſswegen vorhanden, weil beide in gleicher Weise von den reducirten Längen abhängig sind, und dieser Zusammenhang, welcher auf Thatsachen beruht, bleibt bestehen, auch wenn man das Wesen des Stromes nicht mehr in der wirklichen Fortbewegung der Elektricität erblickt. Was man aber auch an die Stelle dieser allerdings etwas materiellen Hypothese setzen mag, was für ein Agens es seyn soll, durch welches die Magnetnadel abgelenkt, ein Draht bis zur Lichterscheinung erhitzt, die mächtigste chemische Verwandschaft überwunden wird, immer wird man genöthigt seyn, die Spannungserscheinungen der Kette zugleich mit zu erklären, wenn man mehr leisten will als die Ohm'sche Theorie gethan hat, und in sofern liegt diese bis jetzt unbedingt der Wahrheit am nächsten.

Rinteln im April 1849.

II. *Eine Methode, galvanische Ströme nach absolutem Maaſse zu messen; von Prof. Dr. v. Feilitzsch in Greifswald.*

Im Folgenden erlaube ich mir eine Methode, zur Messung galvanischer Ströme, vorzulegen, die vielleicht manchem

Digitized by Google

erwünscht seyn dürfte, dem, ähnlich mir, die Benutzung einer Sinus- oder Tangentenbussole nicht zu Gebote steht, und der dennoch Vergleichungen galvanischer Ströme anstellen möchte. Da die Methode darin besteht, den durch den Galvanismus in einer Drahtscheibe erzeugten Magnetismus mit dem eines Stahlmagneten zu vergleichen, und da wir durch Gauſs in den Stand gesetzt sind, den Magnetismus eines Stahlmagneten nach absolutem Maaſse zu bestimmen, so kann diese Methode zugleich dazu dienen, die Stärke eines galvanischen Stromes in absolutem Maaſse zu geben.

Die Vorrichtungen deren ich mich bediente sind folgende:

Ein *Maaſsstab von Pappe* hat in der Mitte den Nullpunkt, und ist nach beiden Seiten in der Länge von 80 oder mehr Centimetern, in Centimeter getheilt. Derselbe ist durch Holzklammern auf einem Tische befestigt und wird mit demselben genau senkrecht auf den magnetischen Meridian gestellt.

Ueber dem Nullpunkt des Maaſsstabes steht eine *Scheibe*, welche durch drei Schraubenfüſse horizontal gestellt werden kann, auf dieser befindet sich ein in ganze Grade *getheilter Kreis* von möglichst groſsem Halbmesser (von 29 Millimeter), über welchen unter einer Glasglocke an einem Kokonfaden eine *Magnetnadel* von später zu bestimmender Länge horizontal schwebt. Fig. 6. Taf. I.

Um die Mitte der Kreistheilung genau auf dem Nullpunkt des Maaſsstabes zu bringen, befinden sich an den Enden der nach Ost und West zeigenden Halbmesser der Theilung kleine Pendel, mit denen die Einstellung leicht bewerkstelligt werden kann. Oder es wird ein beliebiger Magnet auf irgend einen Theilstrich gelegt und auf der andern Seite der Scheibe der sogleich zu beschreibende Stabmagnet so lange verschoben, bis die über der Scheibe schwebende Magnetnadel wieder auf den Nullpunkt der Kreistheilung einspielt. Werden die beiden Magnete alsdann so umgelegt, daſs ein jeder auf dem entsprechenden

Digitized by Google

Theilstrich des Maaſsstabes auf der seiner früheren Stellung entgegengesetzten Seite der Magnetnadel zu liegen kommt, und spielt dann die Nadel noch auf dem Nullpunkt der Kreistheilung ein, so steht sie senkrecht über dem mittleren Theilstriche des Maaſsstabes.

Um die Abweichungen der Magnetnadel bemerklicher zu machen, liegt dieselbe in der Mitte eines vorn und hinten zugeschnitzten Papierschiffchens, dessen Spitzen auf der Kreiseintheilung spielen und durch rothe Färbung sowohl gegen die schwarzen Linien der Theilung als auch gegen den umgebenden weiſsen Grund abstechen.

Zur Vermeidung der Parallaxe muſs sich entweder das beobachtende Auge in einem nahen fest aufgestellten Spiegel an derselben Stelle sehen, oder es wird seine Stellung durch eine Oeffnung in einem auf dem Tisch befestigten Schirme gesichert. — Zur Vermeidung der Excentricität wird die Nadel vor jeder Beobachtungsreihe durch einen anderen Magneten abgelenkt, und so lange mit der Glasglocke verschoben, bis beide Spitzen des Schiffs gleichweit von den Nord- und Südpunkten abweichen. Die Schwankungen der Nadel nach Ablenkungen werden dadurch vermindert, daſs mit dem Schiffchen ausgedehnte papierne Flügel verbunden sind, welche den Widerstand der Luft vergröſsern. — Das Schiffchen mit der Nadel kann gehoben oder gesenkt werden durch einen über der Glasglocke befindlichen Wirbel, um welchen der Kokonfaden geschlungen ist.

Zu beiden Seiten dieser Nadel, nach Ost und West, befinden sich *die elektrische Spiralen* und der zur Vergleichung dienende *Stabmagnet*.

Auf einer *hohlen* Papp- oder besser Holzrolle, um das Abgleiten des Drahtes zu vermeiden, mit Seitenwänden versehen, ist übersponnener Kupferdraht von $1\frac{3}{4}$ Millimeter Durchmesser in mehren Lagen aufgewunden, dessen Enden mit dem Rheometer in Verbindung gesetzt werden. Die Rolle hat etwa [1]) eine Länge von 10 Centimetern und ei-

1) Genauere Angaben der Länge der benutzten Rollen werden unten erfolgen.

Digitized by Google

nen äuſseren Durchmesser von 4,2 Centimetern. Die Seitenwände haben eine solche Höhe, daſs die Axe der Rolle stets in der Höhe der Magnetnadel liegt. An der unteren Seite der Rolle zwischen den Wänden ist eine in Millimeter eingetheilte Scale befindlich, um die Einstellung der Spirale auf dem Maaſsstabe zu erleichtern. Fig. 7. Taf. I.

Der *Stabmagnet* ist nach der Angabe von Weber[1]) gearbeitet, genau parallelepipedisch, 100 Millimeter lang und 17 Millimeter breit und hoch. Sein Gewicht ist 232 Grm. Er ist nach der Methode von Elias[2]) magnetisirt. Am 22. Januar 1849 brauchte er zu einer Schwingung 11,30 Sekunden, wenn er an einen Seidenfaden horizontal aufgehängt wurde. Eine bewegliche Magnetnadel lenkte er aus einer Entfernung

$$\text{von } 450^{mm} \text{ um } 8^{\circ},05 = v_0$$
$$\text{von } 350^{mm} \text{ um } 16^{\circ},45 = v_1$$
$$\text{von } 300^{mm} \text{ um } 25^{\circ},9 = v_2$$

ab. Aus diesen Daten fand sich die Quantität des Magnetismus im Stabe

$$J = 10588000, \qquad \text{(I.)}$$

wo die Sekunde als Zeiteinheit und das Millimeter als Längeneinheit, sowie als Einheit des Fallraumes gesetzt ist[3]).

Bei der Beobachtung liegt der Stabmagnet auf einem *Schlitten*, mit welchem und auf welchem er sich nach der Richtung der Hauptscale verschieben läſst. Der Schlitten ist so hoch, daſs die Axe des Stabmagneten die Axe der elektrischen Spirale und der Drehungspunkt der Magnetnadel in gleichem Abstand von dem Maaſsstabe sich befinden. Auf der der Magnetnadel zugekehrten Seite dieses Schlittens, unmittelbar unter der aufliegenden Fläche des Magnetstabes, ist eine Theilung von etwa 2 Centimeter in

1) Vgl. Gauſs und Weber, Resultate aus den magnetischen Beobachtungen 1836. S. 66.

2) Pogg. Ann. d. Phys. und Chem. Bd. 62, S. 249.

3) Aus diesen Versuchen ergab sich die horizontale Intensität des Erdmagnetismus für Greifswald am 22. Januar 1849 zu Mittag:

$$T = 1,7478.$$

Digitized by Google

Millimeter nach Art der verjüngenden Maaſsstäbe angebracht, deren Nullpunkt sich an dem der Magnetnadel zugekehrten Ende des Schlittens befindet. Bei der Beobachtung wird nun der Magnetstab so lange mit dem Schlitten auf dem Maaſsstabe verschoben, bis die durch die elektrische Spirale abgelenkte Magnetnadel wieder ungefähr auf den Nullpunkt der Kreistheilung einspielt, und die der Nadel zugewandte Seite des Schlittens auf einem Centimetertheilstrich des Maaſsstabes sich befindet. Hierauf wird der Stabmagnet auf dem verjüngenden Maaſsstabe des Schlittens so lange verschoben, bis die Nadel genau auf den Nullpunkt einspielt. Die Entfernung des Anfangspunktes des Stabmagneten vom Mittelpunkt der Nadel läſst sich so in Centimetern, Millimetern und Zehnteln von Millimetern ablesen. Fig. 8. Taf. I.

Und so kann man durch Vergleichung der Entfernungen einerseits der elektrischen Spirale und anderseits des Magnetstabes von der beweglichen Nadel, wenn beide nach entgegengesetzter Richtung auf dieselbe wirkend, sie wieder in die Gleichgewichtslage gebracht haben, erkennen wie groſs die Intensität des von der Spirale ausgehenden Magnetismus ist, und kann so die Stromstärke in absolutem Maaſse bestimmen.

Die Berechnung mag nach folgenden Motiven angestellt werden.

Sey *ns* Fig. 9. Taf. I. die Axe der beweglichen Magnetnadel in der Gleichgewichtslage, *c* die Mitte zwischen den Polen, und *b* der Abstand eines Poles von *c*. Sey in gleicher Weise *NS* die senkrecht auf der Axe der Nadel stehende Axe des ablenkenden Magnetstabes, *C* die Mitte zwischen den Polen desselben und α der Abstand eines Poles desselben von *C*. Seyen ferner *N* und *n*, *S* und *s* die Mittelpunkte der Action resp. des Stabes und der Nadel, also die Nord- und Südpole derselben, so wirkt *N* in der Richtung der Linie *Nn* abstoſsend auf *n* und drehend auf die Nadel, und wirkt in der Richtung der Linie *sN* anziehend auf *s* und drehend auf die Nadel. Werde diese

Digitized by Google

Richtung mit + bezeichnet, so ist die ähnliche aber e
gegengesetzte Wirkungsweise von S auf s und n mit
zu bezeichnen. Sei $+J$ und $-J$ das Maaſs der Intensi
der Wirkung von N und S und ebenso $+i$ und $-i$ c
der Wirkung von n und s; werde ferner die Entfernu
Cc mit ϱ bezeichnet und ist die magnetische Action v
N auf n und s und von S auf s und n in geradem V
hältniſs der Intensitäten und in umgekehrt quadratisch
der Abstände, so ist das Maaſs der magnetischen Action v
N auf n

$$M_1 = + \frac{Ji}{(\varrho - \alpha)^2 + b^2}$$

das von N auf S

$$M_2 = - \frac{Ji}{(\varrho - \alpha)^2 + b^2}$$

das von S auf s

$$M_3 = + \frac{Ji}{(\varrho + \alpha)^2 + b^2}$$

das von S auf n

$$M_4 = - \frac{Ji}{(\varrho + \alpha)^2 + b^2}$$

Durch Zerlegung dieser Kräfte auf die Richtung der Ta
genten an n und s des von n und s zu beschreibende
Kreises ergeben sich die resp. Drehungsmomente

$$M'_1 = M_1 \frac{\varrho - \alpha}{\sqrt{(\varrho - \alpha)^2 + b^2}} = Ji \frac{\varrho - \alpha}{[(\varrho - \alpha)^2 + b^2]^{\frac{3}{2}}}$$

$$M'_2 = \qquad = - Ji \frac{\varrho - \alpha}{[(\varrho - \alpha)^2 + b^2]^{\frac{3}{2}}}$$

$$M'_3 = \qquad = + Ji \frac{\varrho + \alpha}{[(\varrho + \alpha)^2 + b^2]^{\frac{3}{2}}}$$

$$M'_4 = \qquad = - Ji \frac{\varrho + \alpha}{[(\varrho + \alpha)^2 + b^2]^{\frac{3}{2}}}$$ [1])

---

1) Die anderen Componenten der Kräfte M_1, M_2, M_3, M_4, und zwar

$$M''_1 = + Ji \frac{b}{[(\varrho - \alpha)^2 + b^2]^{\frac{3}{2}}}$$

$$M''_2 = + Ji \frac{b}{[(\varrho - \alpha)^2 + b^2]^{\frac{3}{2}}}$$

Digitized by Google

Die Nadel wird hiernach zur Drehung veranlaſst durch eine Kraft

$$M = M'_1 - M'_2 - M'_3 + M'_4$$

$$= 2Ji\left[\frac{\varrho-\alpha}{[(\varrho-\alpha)^2+b^2]^{\frac{3}{2}}} - \frac{\varrho+\alpha}{[(\varrho+\alpha)^2+b^2]^{\frac{3}{2}}}\right]$$

Wirkt auf dieselbe Nadel von der entgegengesetzten Seite ein anderer Magnet mit der Intensität eines jeden Poles $= J'$, aus einer Entfernung seiner Mitte von der Nadel $= r$, und stehen seine Pole um eine Gröſse a von der Mitte ab, so ergiebt sich in gleicher Weise wie so eben ein Drehungsmoment

$$(M) = 2J'i\left[\frac{r-a}{[(r-a)^2+b^2]^{\frac{3}{2}}} - \frac{r+a}{[(r+a)^2+b^2]^{\frac{3}{2}}}\right]$$

Für den Fall, daſs durch gleiche und entgegengesetzte Wirkung die Nadel wieder in der Gleichgewichtslage sich befindet, ist

$$(M) = M$$

oder

$$J'\left[\frac{r-a}{[(r-a)^2+b^2]^{\frac{3}{2}}} - \frac{r+a}{[(r+a)^2+b^2]^{\frac{3}{2}}}\right]$$
$$= J\left[\frac{\varrho-a}{[(\varrho-a)^2+b^2]^{\frac{3}{2}}} - \frac{\varrho+a}{[(\varrho+\alpha)^2+b^2]^{\frac{3}{2}}}\right] \quad \text{(II.)}$$

wo J' die zu findende Quantität des Magnetismus in der elektrischen Spirale

r der Abstand ihrer Mitte von der Mitte der Nadel

$$M''_3 = -Ji\frac{b}{[(\varrho+\alpha)^2+b^2]^{\frac{3}{2}}}$$

$$M''_4 = -Ji\frac{b}{[(+\varrho\ \alpha)^2+b^2]^{\frac{3}{2}}}$$

machen sich in ihrer Gesammtwirkung

$$M = M''_1 + M''_2 + M''_3 + M''_4 = \frac{2Ji\,.\,b}{[(\varrho-\alpha)^2+b^2]^{\frac{3}{2}}} - \frac{2Ji\,b}{[(\varrho+\alpha)^2+b^2]^{\frac{3}{2}}}$$

dadurch bemerklich, daſs besonders bei gröſserer Annäherung von Spirale und Stabmagnet, die Nadel in der Richtung nach n (oder s) verschoben wird. —

Digitized by Google

a der Abstand eines Poles von der Mitte der Spirale

b der Abstand eines Poles von der Mitte der Nadel

$J = 10588000$, die Quantität des Magnetismus in de Magnetstabe: Gleichung I.

ϱ der Abstand der Mitte zwischen den Polen des St bes von der Mitte der Nadel

d der Abstand eines Poles des Stabes von der Mitte de selben.

Diese Formel II. läſst sich in zweierlei Weise verei fachen:

1. Durch Anwendung des biomischen Lehrsatzes g ben die in der Klammer befindlichen Theile jeder Sei der Formel II. einen Ausdruck von der Form

$$\left[\frac{4a}{\varrho^3} + \frac{8a^3 - 12ab^2}{\varrho^5} + \ldots\right] \qquad \text{(III.)}$$

Für ein sehr groſses r würden alle Glieder gegen $\frac{4a}{\varrho^3}$ ve nachlässigt werden können. Stets würden jedoch für

$$8a^3 = 12ab^2 \text{ oder}$$
$$b = 0{,}8a$$

das zweite Glied verschwinden, und es würden noch fol gende Correctionen anzubringen seyn

$$\begin{aligned} &- 9{,}0009 \frac{a^5}{\varrho^7} \\ &- 6{,}519 \frac{a^7}{\varrho^9} \qquad \text{(IV.)} \\ &+ 27{,}08 \frac{a^9}{\varrho^{11}} \end{aligned}$$

u. s. w.

Abgesehen davon, daſs hierdurch die Rechnung nich sehr erleichtert wird, so verlangt diese Abkürzung noch besondere Correctionen für a, wenn, was im allgemeinen der Fall seyn wird, a nicht $= \alpha$ ist. Ferner werden auch diese Correctionen für ein verhältniſsmäſsig kleines ϱ oder r unzureichend.

2. Es ist deshalb die zweite Abkürzung vorzuziehen, welche darin besteht, b so klein zu machen, d. h. in das Papierschiffchen eine so kurze Nadel zu legen, daſs eine

Digitized by Google

Vernachlässigung der Gröſse b kleinere Fehler in der Berechnung giebt, als die Beobachtungsfehler betragen. Durch Vernachlässigung von b geht die Formel II. über in

$$J'\left[\frac{1}{(r-a)^2}-\frac{1}{(r+a)^2}\right]=J\left[\frac{1}{(\varrho-a)^2}-\frac{1}{(\varrho+a)^2}\right] \quad \text{(V.)}$$

Die gröſste Schwierigkeit, welche sich bei Berechnung der beobachteten Werthe von r und ϱ darbot, war die Bestimmung der Lage der Pole. Für die elektrische Spirale liegen die Pole nach der Ampère'schen Theorie an den Enden derselben, oder vielmehr in der Mitte der Ebene, welche durch die Axe des Drahtes der letzten Spiralwindungen gelegt werden kann. — Mag nun aber der gebrauchte Magnetstab nicht bis zur Sättigung magnetisirt seyn, oder mögen andere Unregelmäſsigkeiten obwalten, genug die Pole liegen sicher nicht in den letzten Querschnitten desselben. Nach mehren Tatonnements und nach dem ich für den hier gebrauchten geringen Dimensionen auch in den Untersuchungen von Hrn. v. Rees[1]) keinen Anhalt finden konnte, suchte ich dieselben durch folgende Proben zu bestimmen: Einmal stellte ich eine um ihren Schwerpunkt bloſs in einer Ebene bewegliche Magnetnadel von 140 Millimeter Länge so auf, daſs sie dem Einfluſs des Erdmagnetismus entzogen war. Wurde ihr der Stabmagnet in der Ebene ihrer Bewegung angenähert, so zeigte ihre Axe den Nordpol des Stabes in einer Ebene, die von dem Ende 4 Millim. entfernt ist, und den Südpol in einer Ebene, welche von der andern Endhälfte 5 Millim. absteht. Ferner hing ich an möglichst dünne Seidenfäden zwei kleine nur 3 Millim. lange aus Nähnadelpartikeln gefertigte Magnetchen so auf, daſs die Fäden in den Oehren der Nadeln befestigt waren, und diese somit, dem Einfluſs des Erdmagnetismus ebenfalls entzogen, senkrecht herabhingen. Die entgegengesetzten Pole beider Stäbchen waren nach unten gekehrt. Hinter denselben war eine Tafel mit senkrechten Linien bezeichnet aufgestellt. Wurde nun der Stabmagnet unter diese Nadeln gelegt, so wurden

1) Pogg. Ann. Bd. 70, S. 1 und Bd. 74, S. 213.

Digitized by Google

dieselben und mit ihnen die Fäden aus der lothrechten Linie abgelenkt. Wurden aber die Aufhängepunkte dieser Fäden so lange verschoben, bis die Fäden sich genau auf zwei senkrechten Linien der hinteren Tafel projicirten, so zeigten die Nadeln ebenfalls nach denselben Ebenen, wie die im ersten Versuch erwähnte astatisch aufgehangene Magnetnadel. Hiernach glaubte ich mich gerechtfertigt, den Nordpol des Stabes in die Mitte einer Ebene, welche 4 Millim., und den Südpol in die Mitte einer Ebene zu verlegen, welche 5 Millimeter von den resp. Endflächen abstehen.

Es sey mir schlieſslich erlaubt, einige derjenigen Versuchsreihen hierher zu setzen, die angestellt wurden, um die Zuverläſslichkeit der Methode zu prüfen und den Umfang der meſsbaren Stromstärken zu untersuchen.

Erste Reihe. Es wurde ein Platinazinkelement in der bekannten von Hrn. Poggendorff angegebenen Form mit der Spirale verbunden.

Die Spirale bestand aus 4 Lagen und $45 + 43 + 44 + 43 = 175$ Windungen von $1\frac{3}{4}$ Millim. im Durchmesser haltenden übersponnenem Kupferdraht, aufgewunden auf eine Papprolle.

Es war der Abstand der Mitte jeder letzten Spiralwindung, von der Mitte der Spirale also $a = 50{,}5$ Millim.

Die halbe Länge der Magnetnadel, also b betrug 50 Millimeter.

Es war die Entfernung des Stabmagneten von der Mitte desselben also $\alpha = 45{,}5$ Millimeter.

Die Nordpole von Spirale und Stabmagnet waren der Nadel zugekehrt.

Beobachtet wurde r und ϱ, d. i. die Entfernungen der Mitten der Spirale und des Stabmagneten von der Mitte der Nadel in Millimetern, und berechnet wurde für die verschiedenen Entfernungen dieselbe Stromstärke J' nach Formel II. relativ zur Einheit der Intensität $J = 10\,588000$ des Stabmagneten. Es ist ϱ das Mittel aus 3 Versuchen [1]).

1) Eine Verrückung der in der Mitte der Spirale angebrachten Marke um 0,5 Millim. machte eine Addition dieses Werthes zu r nothwendig.

Digitized by Google

	r.	ϱ	J'.	Differenz.
1.	250,5	175,4	1,359	— 0,011
2.	300,5	259,0	1,371	+ 0,001
3.	400,5	346,2	1,376	+ 0,006
4.	500,5	433,2	1,365	— 0,005
5.	600,5	521,2	1,370	0,000
6.	700,5	608,5	1,369	— 0,001
7.	800,5	644,2	1,380	+ 0,010
			Mittel 1,370 . J.	

Zweite Reihe. Die Versuche wurden ganz ähnlich der vorigen angestellt.

Die Spirale war in 4 Lagen von $46 + 44 + 43 + 43 = 176$ Windungen auf eine Holzrolle gewickelt.

Es war $a = 51$ Millimeter.

Es war die halbe Länge der Magnetnadel $b = 16$ Millimeter, und bei dieser kleinen Ausdehnung ergab die Berechnung von J' nach den Formeln I. und V. nur Differenzen in der vierten Decimalstelle. Es ist sonach die Berechnung nach der Formel V. durchgeführt.

Es waren die Südpole vom Spiral- und Stabmagnet der Nadel zugekehrt.

Die Werthe von ϱ sind das Mittel aus vier Beobachtungen.

	r.	ϱ.	J'.	Differenz.
1.	200	203,27	0,8234	— 0,0147
2.	400	406,12	0,8460	+ 0,0079
3.	600	610,35	0,8448	+ 0,0067
			Mittel 0,8381 . J [1]).	
4.	300	303,72	0,8485	— 0,0034
5.	500	506,70	0,8532	+ 0,0013
6.	700	709,65	0,8541	+ 0,0022
			Mittel 0,8519 . J.	
7.	250	254,85	0,8253	— 0,0103
8.	500	508,90	0,8421	+ 0,0065
9.	800	816,87	0,8362	+ 0,0006
10.	900	918,35	0,8388	+ 0,0032
			Mittel 0,8356 . J.	

1) Nach Ausscheidung der ersten Beobachtung für $r = 200$ würde sich ein Mittel ergeben $= 0,8454$ und demnach die Differenzen $+ 0,0006$ für $r = 400$ und $- 0,0006$ für $r = 600$.

Digitized by Google

Diese und eine groſse Anzahl anderer Versuchsreihen kommen darin überein, daſs die Stromstärke bis zur zweiten Decimalstelle genau bestimmt werden kann, daſs aber diese Bestimmungen nur soweit zuverlässig sind, als für den hier gebrauchten Stabmagneten ϱ nicht kleiner als 250 Millim. und nicht gröſser als 800 Millim. wird. Für Werthe von ϱ, welche 800 Millim. überschreiten, können die Beobachtungsfehler aus einer groſsen Anzahl von Beobachtungen eliminirt werden. Es ergiebt sich sonach für $r = 250$ Millim. und $\varrho = 800$ Millim. ein Werth von $J' = 0{,}022\,J = 237665$ und für $r = 800$ Millim. und $\varrho = 250$ Millim. ein Werth von $J' = 44{,}550\,J = 471695400$. Es können also mit einer Spirale und einem Magneten die Stromstärken zwischen den Gränzen 237665 und 471695400 mit hinreichender Genauigkeit gemessen werden. Durch Anwendung von mehren Spiralen, mit verschiedenen Anzahlen von Windungen, und von mehren verschieden starken Stabmagneten, lassen sich diese Gränzen beträchtlich erweitern.

Dritte Reihe. Um auch noch in anderer Weise die Genauigkeit der Methode zu prüfen, berechnete ich die elektromotorischen Kräfte und die Widerstände von einem Grove'schen Platinzinkelement mit 6 □ Zoll Platinblech und von einem Daniell'schen Kupferzinkelement von 32 □ Zoll Kupferoberfläche dadurch, daſs ich für jedes Element die Stromstärke (J und J_3) ohne Einschaltung eines auſserwesentlichen Widerstandes bestimmte, dann die Stromstärken (J_1 und J_4) mit Einschaltung eines versilberten Kupferdrahtes von 92 Centimeter Länge und 0,30 Millimeter Durchmesser, und endlich die Stromstärken (J_2 und J_7) mit Einschaltung eines ähnlichen Kupferdrahtes von doppelter Länge maſs. Bei den folgenden Bestimmungen befand sich die Mitte der Spirale auf dem Theilstrich $r = 300$ Millimeter.

Bezeichne W die Widerstände in den Ketten und im Galvanometer, w_1 den Widerstand in 92 Centimeter Kupferdraht von der angegebenen Beschaffenheit und w_2 den Wider-

Digitized by Google

Widerstand von 2 × 92 Centimeter Kupferdraht, sey E die elektromotorische Kraft und habe ϱ die frühere Bedeutung, so ergab Beobachtung und Berechnung die in folgender Tabelle zusammengestellten Resultate:

ϱ.	Stromstärke.	W.	Differenz.	E.	Differenz.
B. Für das Grove'sche Element.					
308,82	$J = 0{,}8019$	$\frac{w_1 J_1}{J - J_1} = 242{,}79$	$-6{,}94$	$JW = 200{,}23$	$+0{,}68$
342,82	$J_1 = 0{,}5815$	$\frac{w_2 J_2}{J - J_2} = 248{,}23$	$-1{,}50$	$J_1(W + w_2) = 198{,}70$	$-0{,}85$
369,97	$J_2 = 0{,}4605$	$\frac{w_2 J_2 - w_1 J_1}{J_1 - J_2} = 258{,}16$	$+8{,}43$	$J_2(W + w_2) = 199{,}73$	$+0{,}18$
		Mittel $= 249{,}73$.		Mittel 199,55.	
B. Für das Daniell'sche Element.					
386,06	$J_3 = 0{,}4044$	$\frac{w_1 J_4}{J_3 - J_4} = 287{,}27$	$-4{,}76$	$J_3 W = 155{,}99$	$+0{,}26$
422,91	$J_4 = 0{,}3063$	$\frac{w_2 J_5}{J_3 - J_5} = 291{,}16$	$-0{,}87$	$J_4(W + w_1) = 155{,}42$	$-0{,}31$
453,45	$J_5 = 0{,}2478$	$\frac{w_2 J_5 - w_1 J_4}{J_4 - J_5} = 297{,}66$	$+5{,}63$	$J_5(W + w_2) = 155{,}78$	$+0{,}05$
		Mittel $= 292{,}03$.		Mittel 155,73.	

Digitized by Google

Für die Werthe von W und E ist ein Centimeter Ku
ferdraht von 0,3 Millimeter Durchmesser als Einheit genon
men. — Aus den drei Werthen von E resp. des Grove
schen und des Daniell'schen Elementes ergiebt sich di
elektromotorische Kraft von Platinzink, wenn man die vo
Kupferzink = 1 setzt:

$$\left.\begin{array}{l} =1{,}696 \\ =1{,}689 \\ =1{,}693 \end{array}\right\} \text{im Mittel} = 1{,}693.$$

Die in dieser Reihe ausgesprochene Genauigkeit läſs
namentlich in Betracht so unvollkommener Apparate, weni
zu wünschen übrig und dürfte vielleicht einen Vergleic
mit andern Messungen aushalten. Vergleichen wir sie etw
mit den von Hrn. Poggendorff nach zwei Methoden ge
schehenen Messungen derselben Constanten, wie sie in Pog
gendorff's Annalen Bd. 54, S. 179 ff. niedergelegt sind
so finden wir dort ebenfalls das Verhältniſs der elektro
motorischen Kräfte beider Elemente um Hundertel schwan
ken. — Die Widerstandseinheit ist dort ein Zoll Neusil
berdraht von $\frac{1}{6}$ Linie Durchmesser, und die Beobachtun
gen variiren gegen die Berechnung um Zehntel dieser Ein
heit. Reduciren wir die gröſste der oben gefundenen Dif
ferenzen im Betrag von 8 Centimeter unseres Kupferdrah
tes auf diese Widerstandseinheit [1]), so werden dieselbe
einen eben so groſsen Widerstand in die Kette bringen
als 0,29 Zoll Neusilberdraht von $\frac{1}{6}$ Linie Durchmesser. Es
werden hiernach auch obige Differenzen den Anforderun-
gen an Genauigkeit genügen.

Wenn nun die hier angegebene Methode, elektrische
Ströme zu messen, auf einige Genauigkeit Anspruch ma-
chen darf, so hat sie nichtsdestoweniger die groſsen Nach-
theile der Unbequemlichkeit in der Beobachtung, der Weit-

1) Bei dieser Berechnung war der Widerstand des Neusilbers zu dem des Kupfers wie 6,4 : 100 angenommen. Das groſse specifische Gewicht des angewandten Kupferdrahtes = 9,15 läſst eine starke Versilberung vermuthen, und würde noch ein gröſseres Verhältniſs der Widerstände rechtfertigen.

häufigkeit der Rechnungen und des geringen Umfanges der meſsbaren Stromstärken.

Diesen Nachtheilen ist aber unter Bedingungen der Vortheil der groſsen Einfachheit und Billigkeit entgegenzustellen, und dann ist diese Vorrichtung zugleich eingerichtet zur Messung des durch verschiedene Stromstärken in Eisenkernen inducirten Magnetismus, welche Messungen mir auch Veranlassung gaben, zur Construction der beschriebenen Vorrichtungen.

Greifswald d. 10. Juli 1849.

III. *Ueber die galvanische Polarisation von Platinelektroden durch Sauerstoff und Wasserstoff; von W. Beetz.*

(Der physikalischen Gesellschaft zu Berlin mitgetheilt am 6. Juli 1849.)

Man betrachtet, besonders nach dem Vorgange von Poggendorff und von Lenz und Saveljev die galvanische Polarisation zweier Elektroden als die algebraische Summe der beiden einzelnen, an jeder Elektrode hervorgebrachten Ladungen. In dem am häufigsten betrachteten Falle der Polarisation zweier Platinelektroden in verdünnter Schwefelsäure ist demnach die Gesammtstärke der Ladung gleich der Polarisation einer Platinplatte durch Wasserstoff *plus* der einer Platinplatte durch Sauerstoff. Ueber diese Gesammtstärke sind von verschiedenen Physikern ziemlich übereinstimmende Messungen geliefert. Daniell und Wheatstone [1]) fanden sie in zwei Versuchen = 2,857 und = 2,49, wenn die elektromotorische Kraft einer Daniell'schen Kette als Einheit genommen wurde. Der zweite Werth wurde bei den weiteren Rechnungen benutzt. Bezieht man denselben auf die elektromotorische Kraft einer Grove'schen Kette, so wird er durch die Zahl 21,39 ausgedrückt; hierbei ist die Kraft der Platinzinkkette mit Benutzung von

1) *Phil. Trans.* 1842, *p.* 137*. Diese Ann. B. 70, S. 389*.

Digitized by Google

Poggendorff's Messungen $= \frac{16}{9}$ von der der Kupfe zinkkette gesetzt. Nach Poggendorff's [1]) Versuchen i die Polarisation im Verhältniſs 42:32 gröſser als die Kra der Grove'schen Kette. Auf diese Kraft als Einheit bez gen ist sie demnach = 1,31. Nach Lenz und Saveljev [2] wird die Kraft der Platinzinkkette durch 4,28, die der Po larisation durch 5,46 ausgedrückt; das Verhältniſs beid Gröſsen ist = 1,28. Svanberg [3]) fand die elektromot rische Kraft einer Daniell'schen Kette (mit amalgamirten Zin in verdünnter Schwefelsäure) = 16,5; die der Polarisatio = 35,615, also die letztere in der Einheit der Grove'sche Kette = 1,21. Robinson [4]) endlich fand die Kraft de Daniell'schen Kette = 275,1; die Polarisation = 598,9 als in der früheren Einheit = 1,22. Diese Werthe: 1,39; 1,31 1,28; 1,21; 1,22 sind zwar noch weit entfernt, eine völlig Uebereinstimmung in den Ergebnissen der verschiedenen Meſs methoden zu liefern, aber sie geben doch eine Annäherung welche ihre Benutzung bei weiteren Versuchen gestattet.

Ganz anders ist es mit den Angaben, welche über di Polarisation des Platins durch die einzelnen Gase vorhan den sind. Hr. Poggendorff [5]) überzeugte sich durcl eine Wippe, daſs eine neutrale Platinplatte genau in de Mitte zwischen einer mit Sauerstoff und einer mit Was serstoff bekleideten Platte stand, so daſs also auf jede de beiden Polarisationen die Hälfte der Gesammtladung zu rech nen wäre. Die Herren Lenz und Saveljev fanden in ihrer Einheit die gesammte Polarisation = 5,46. Wiederholte Beobachtungen gaben jedoch sehr veränderliche Werthe, und zwar rasch abnehmende, offenbar weil mit einer unreinen käuflichen Schwefelsäure experimentirt wurde, die gewiſs Blei auf der Kathode absetzte, ein Metall, welches sich gegen mit Wasserstoff bekleidetes Platin negativ verhält. Der angegebene Werth wurde für die Rechnungen

1) Diese Ann. Bd. 70, S. 178*.
2) Ebend. Bd. 67, S. 506. 510*.
3) Ebend. Bd. 73, S. 296. 301*.
4) *Trans. Irish. Acad. XXI.* 297*.
5) Diese Ann. Bd. 67, S. 530*.

Digitized by Google

benutzt. Um die Polarisation durch jedes der beiden Gase allein zu finden, wurden die Elektroden in concentrirte Salpetersäure getaucht; der Wasserstoff wurde hierbei absorbirt, der ganze für die Polarisation gefundene Werth, im Mittel 2,48, kam also auf Rechnung der Wirkung des Sauerstoffs. Durch Subtraction von der Gesammtladung fand sich dann für die Wirkung des Wasserstoffs 5,46 — 2,47 (?) d. h. ungefähr = 3,00. Das Verhältniſs der Polarisation durch Sauerstoff zu der durch Wasserstoff wäre also wie 1,48 : 3,00.

Hr. Svanberg [1]) hat nach ähnlichen Grundsätzen die beiden Ladungen gesondert bestimmt; die Polarisation durch Wasserstoff wurde dadurch vermieden, daſs als negative Elektrode eine Kupferplatte in concentrirte Kupfervitriollösung tauchte, die Polarisation durch Sauerstoff, indem eine positive Zinkelektrode von angesäuertem Zinkvitriol umgeben wurde. So wurden zwei Bestimmungen erhalten, nämlich k (Kupfer-Platin) $+ p(\mathrm{O}) = 23{,}23$

$$k\ (\text{Zink-Platin}) - p(\mathrm{H}) = 3{,}09$$

in der Einheit, in welcher $p(\mathrm{H}+\mathrm{O}) = 35{,}615$ war. Im folgenden werde ich mich ebenfalls dieser Einheit bedienen, da ich mehre in derselben gemachte Angaben benutzte. Um $p(\mathrm{H})$ und $p(\mathrm{O})$ zu finden, muſsten die elektromotorischen Kräfte Kupfer-Platin und Zink-Platin bekannt seyn. Diese wurden genommen: aus Wheatstone's Messungen k(Zink-Platin) $= 20{,}60$ und aus Poggendorff's k (Kupfer-Platin) $= 11{,}39$. Mit Benutzung der ersten Angabe wird $p(\mathrm{H}) = 17{,}51$, nach der zweiten $p(\mathrm{O}) = 11{,}84$ [1]). Durch Subtraction aus der Gesammtladung, welche im gegenwärtigen Versuch $= 35{,}59$ war, ergab sich $p(\mathrm{O})$ im ersten Falle $= 17{,}08$ im zweiten $p(\mathrm{H}) = 23{,}75$. Wenn man alle diese Angaben auf Hrn. Svanberg's Einheit bezieht, so hat man: nach

	$p(\mathrm{H})$	$p(\mathrm{O})$
Poggendorff:	= 17,795;	= 17,795
Lenz und Saveljev	21,20;	14,39
Svanberg	17,51;	17,08
	23,75;	11,84

1) Im Texte steht 11,34, wohl als Druckfehler.

Digitized by Google

Ich werde im Folgenden die Ursache dieser Abweichu gen untersuchen und so weit es die Beobachtungen erla ben, sie auszugleichen versuchen. Der oben erwähnte, v den Hrn. Lenz und Saveljev erhaltene Werth 2,48 f die Polarisation des Platins im Sauerstoff wurde gefund wenn die Elektroden in gewöhnlicher käuflicher conce trirter Salpetersäure, welche eine nicht unbedeutende B mischung von Salzsäure enthielt, standen. Wurde st derselben ganz reine Salpetersäure angewandt, so fand si die Gröſse der Polarisation = 2,66. Wahrscheinlich sag die Verfasser, rührt der geringere Werth 2,48 von eine Theil sich mit dem Sauerstoff zugleich entwickelnden Chlo her, dessen Polarisation nahezu Null ist. Hiernach wä also 2,66 als die Polarisation in Sauerstoff anzunehme denn der von den genannten Physikern angegebene Grun sie hätten mit dem Werthe 2,48 weiter gerechnet, we alle späteren Versuche mit der unreinen Säure ausgefüh wären, kann für diesen einzelnen Fall offenbar nicht maſ gebend seyn. Man hat also $p(\mathrm{O}) = 2,66$ und $p(\mathrm{H}) = 2,8($ Selbst bei dieser Berechnung ist der Werth von $p(\mathrm{O})$ g wiſs noch zu klein genommen, denn wenn die Säure i dem Concentrationsgrade genommen ist, in welchem si den Wasserstoff vollständig zu absorbiren vermag, so wir an der Kathode immer salpetrichte Säure entwickelt, welch eine, wenn auch nicht bedeutende Ladung im entgegenge setzten Sinne hervorbringt. Vernachlässigt man diese gan und nimmt das Verhältniſs 2,80 : 2,66 als das richtige an so findet man die beiden Polarisationen in der angenom menen Einheit:

$$p(\mathrm{H}) = 18,25, \quad p(\mathrm{O}) = 17,34.$$

Die Herren Lenz und Saveljev haben die Werth 2,48 und 3,00 nur als erste Näherungen benutzt, um mi denselben, oder vielmehr nur mit dem ersteren, da ein zelne Beobachtungen von $p(\mathrm{H})$ nicht vorkommen, die elektromotorischen Kräfte der Zersetzungszelle zu finden. Indem sie dann das elektromotorische Gesetz der Spannungsreihe auf die Combinationen der Metalle mit den zugehö-

Digitized by Google

rigen Leitungsflüssigkeiten ausdehnten, bestimmten sie die Kräfte aller Zersetzungszellen in Mittelwerthen, mit denen dann wiederum in die einzelnen Versuchsreihen eingegangen wurde, um eine zweite Näherung für die Polarisationswerthe zu erhalten. Hierdurch fand sich:

$$p(\mathrm{O}) = 2{,}49 \text{ und } p(\mathrm{H}) = 3{,}67$$

(der letztere Werth durch Subtraction gefunden). Dieſs Verhältniſs ist noch abweichender, als das aus der unmittelbaren Beobachtung hervorgehende. Man muſs indeſs bedenken, daſs die Zahlen durch Einführung des kleinen Werthes $p(\mathrm{O}) = 2{,}48$ entstanden sind, und bei den Versuchen rohe Salpetersäure benutzt wurde. Dieselben Correctionen mit dem Werthe 2,66 vorzunehmen ist unmöglich, weil keine weiteren Versuche mit reiner Salpetersäure mitgetheilt sind.

Aus den Versuchen der Petersburger Physiker dürften daher die nahezu gleichen Zahlen 18,25 und 17,34 als die wahrscheinlichsten für die beiden einzelnen Polarisationen abzuleiten seyn; ihre Uebereinstimmung muſs als völlig genügend angesehen werden, besonders wenn man beachtet, daſs in den mitgetheilten Versuchsreihen für ein und dieselbe Combination Beobachtungen vorkommen, welche um 12 Proc. ihres Werthes von einander abweichen, z. B. No. 35 und 36, die Werthe k von $\mathrm{Cu}\dddot{\mathrm{S}} + \mathrm{Zn}\dddot{\mathrm{S}} = 2{,}66$ und 2,38 [1]). Die Gröſse solcher Abweichungen wird durch die Kleinheit der Einheit verdeckt; dieſs vermag jedoch nicht das Vertrauen auf die Sicherheit der Beobachtungen zu vergröſsern. Die Verfasser haben übrigens selbst auf die Gröſse der Abweichungen aufmerksam gemacht, besonders wenn Pla-

1) In No. 24 soll wohl statt $\mathrm{Pt}\dot{\mathrm{K}}$ stehen: $\mathrm{C}\dot{\mathrm{K}}$, und ebenso CO statt Pt O, sonst wäre hier die Abweichung noch gröſser. Ebenso muſs in No. 23 ein Irrthum vorkommen, denn 7,31 — 2,01 ist nicht = 5,48, d. h. = der Polarisation $p(\mathrm{H}+\mathrm{O})$, und auch wenn man richtig rechnet 7,31 — 5,48 = 1,83 = K ($\mathrm{Pt}\overset{\therefore}{\mathrm{N}} + \mathrm{Pt}\dot{\mathrm{K}}$) so ist die Abweichung dieses Werthes von dem No. 4 gegebenen 2,17 oder gar dem No. 22, 1,02 ganz auſserordentlich. Im Original (*Bull. de St. Pét. V. I.*) stehen dieselben Zahlen, wie in diesen Annalen.

Digitized by Google

tin- oder Graphitelektroden in verdünnter Schwefelsäure angewandt wurden. Sie glauben als Grund derselben vielleicht Ablagerungen von Schwefelsäure ansehen zu müssen; dann müſsten aber wohl dieselben Unregelmäſsigkeiten auch in anderen Säuren auftreten. Mir scheint der schon angeführte Grund, daſs mit unreiner, bleihaltiger Säure gearbeitet wurde, näher zu liegen, denn durch Bleiablagerungen werden die Fehler bei den negativen Metallen auffallender, als bei denen, welche in der elektromotorischen Reihe dem Blei selbst nahe stehen; auſserdem aber sind dieselben, wie das angeführte Beispiel Cu S + Zn S zeigt, auch hier noch groſs genug.

Die kleine Einheit verdeckt auch noch etwas Anderes, nämlich die eigenmächtige Veränderung der letzten Decimale in den Werthen $p\,(\mathrm{H})$ und $p\,(\mathrm{H+O})$. Es war gefunden $p\,(\mathrm{O}) = 2{,}48$, und $p\,(\mathrm{H+O}) = 5{,}46$; daraus $p\,(\mathrm{H}) = 5{,}46 - 2{,}47\ (?)$ ungefähr $= 3{,}00$. In die Rechnungen wird weiter eingeführt $p\,(\mathrm{H+O}) = 2{,}48 + 3{,}00 = 5{,}48$. Den Grund hiervon vermag ich nicht einzusehen.

Von Hrn. Svanberg's Versuchen, welche augenscheinlich mit groſser Sorgfalt angestellt sind, wurde vorher schon angeführt, daſs er

$$k\,(\text{Kupfer-Platin}) + p\,(\mathrm{O}) = 23{,}23$$
$$k\,(\text{Zink-Platin}) - p\,(\mathrm{H}) = 3{,}09$$

fand. Hierbei war Platin von verdünnter Schwefelsäure, Zink von angesäuertem Zinkvitriol, Kupfer von Kupfervitriol umgeben. Durch Subtraction der beiden Gleichungen fand er

$$p\,(\mathrm{H+O}) = \mathrm{K}\,(\text{Zink-Kupfer}) + 20{,}14.$$

Die Kraft k (Zink-Kupfer) wurde gemessen $= 14{,}45$, woraus

$$p\,(\mathrm{H+O}) = 34{,}59.$$

Im Texte steht 35,59, das auch mit dem unmittelbar gefundenen Werth 35,615 besser übereinstimmt. Es soll also wohl die Kraft k (Zink-Kupfer) $= 15{,}45$ seyn, wie sie auch nachher angegeben ist. Ich werde im Folgenden die

k (Kupfer-Zink) = 15,96 setzen, wenn das Zink amalgamirt war, aber = 15,92 wenn nicht; denn dieſs sind die von Hrn. Svanberg a. a. O. p. 294 mitgetheilten Werthe. Die Kraft k (Zink-Platin) hat der Verfasser aus Wheatstone's Messungen [1]) genommen, nämlich k (Zn Pt) = $\frac{4}{3}$ k (Zn Cu).

Dort ist aber das Zink amalgamirt, und das Platin von Chlorplatinlösung umgeben, so daſs die Kraft Zn Pt sich etwas ändern wird. Es wird gleich gezeigt werden, daſs diese Aenderung nicht bedeutend ist. Wenn man aber auch mit Hrn. Svanberg k (Pt Zn) = $\frac{4}{3}$. 15,45 = 20,60 rechnet, so daſs man p(H) = 17,51 erhält, so müſste doch p(O) = 35,59 — 17,51 = 18,08, nicht = 17,08 gefunden werden. Offenbar ist hier wieder der Werth 34,59 als der richtige angenommen worden.

k (Cu Pt) wurde aus Poggendorff's [2]) Versuchen $= \frac{1137}{1552}$ (Cu Zn) = 11,39 genommen. Aber dort tauchen alle Metalle in verdünnte Schwefelsäure. Wollte man die Kraft k (Cu Pt) finden, wenn Kupfer in Kupfervitriol, Platin in verdünnte Schwefelsäure taucht, so müſste man Hrn. Poggendorff's Angabe [3]) benutzen, wonach die Kraft einer Daniell'schen Kette ungefähr = 18 ist. Dann hat man weiter

$$k\,(\text{Zn Pt}) = k\,(\text{Zn Cu}) + k\,(\text{Cu Pt})$$
$$= 15{,}52 + 11{,}37 = 26{,}89$$

also k (Cu Pt) = 26,89 — 18 = 8,89; oder in Hrn. Svanbergs Einheit = 7,6. Da indeſs die Angabe 18 nur eine durchschnittliche ist, so habe ich eine directe Bestimmung von k (Cu Pt) und k (Zn Pt) in den angewandten Flüssigkeiten vorgenommen. Ich fand nach der Compensationsmethode:

$$k\,(\text{Cu Pt}) = 5{,}30 \text{ und}$$
$$k\,(\text{Zn Pt}) = 20{,}83.$$

Diese beiden Messungen stimmen nach dem Gesetze der

1) *Phil. Trans.* 1843. *p.* 316*.
2) Diese Ann. Bd. 70, S. 67*.
3) Ebend. S. 179*.

Digitized by Google

Spannungsreihe sehr gut miteinander; hiernach müſste nämlich:

$$k\,(\mathrm{Zn\,Pt}) = 5{,}30 + 15{,}92 = 21{,}22$$

seyn. Wird mit den beiden gefundenen Werthen gerechnet, so hat man

$$p\,(\mathrm{H}) = 20{,}83 - 3{,}09 = 17{,}74$$
$$p\,(\mathrm{O}) = 23{,}23 - 5{,}30 = 17{,}93,$$

woraus

$$p\,(\mathrm{H+O}) = 35{,}67,$$

während es direct $=$ 35,615 gefunden war.

Also auch nach diesen Beobachtungen ist die Polarisation durch Wasserstoff nahezu gleich der durch Sauerstoff, eine Erscheinung, die um so auffallender ist, wenn man sich der sehr überwiegenden Wirkung des Wasserstoffs in der Gasbatterie erinnert.

IV. *Ueber den Widerstand der Luft im Schlieſsungsbogen der elektrischen Batterie; von K. W. Knochenhauer.*

Bei meinen neuesten Versuchen mit dem Luftthermometer (s. Sitzungsberichte der Wiener Academ. 1848. Heft 4.) fand ich, wie früher schon mehrfach, Anstände bei der Bestimmung des Widerstandes von Drähten; es scheint mir daher zweckmäſsig, die hierbei obwaltenden Verhältnisse näher zu bestimmen, zumal davon ein sicheres Urtheil über die Angaben des Thermometers wesentlich abhängt. Ich gehe bei dieser Untersuchung von der bekannten und vielfach bewährten Formel

$$\vartheta = \alpha \left(\frac{q}{s}\right)^2 \frac{s}{w}$$

aus, in welcher ϑ die Angaben des Thermometers ausdrückt, α eine Constante, $\frac{q}{s}$ die Intensität der Ladung der

Digitized by Google

Batterie, s ihre wirkende Fläche und w den Widerstand des gesammten Schlieſsungsbogens bezeichnet. — Ladet man eine Batterie, so steigert sich bekanntlich im Innern derselben die freie Elektricität und wird als Maaſs für die Intensität der Ladung $\left(\frac{q}{s}\right)$ genommen; von dieser freien Elektricität hängt wieder die Schlagweite der Batterie ab, und man kann also von der bekannten Schlagweite auf die Intensität der Ladung zurückschlieſsen. Um dieſs Letztere mit Sicherheit zu thun, isolirt man die Batterie während der Ladung, verbindet einestheils die Auſsenseite derselben mit der Lane'schen Flasche, andertheils von den beiden isolirten Kugeln des Ausladers die eine mit der innern, die andere mit der äuſsern Belegung der Batterie, notirt die Zahl (q) der Selbstentladungen der Lane'schen Flasche, und erhält so durch Division mit der Anzahl (s) der in der Batterie befindlichen Flaschen, indem die wirkende Fläche einer einzelnen als Flächeneinheit angenommen wird, die Intensität der Ladung für den jedesmal gemessenen Abstand der Kugeln des Ausladers. Mein hierzu gebrauchter Funkenmesser stellt die Kugeln durch die Umdrehungen einer guten Mikrometerschraube ein (s. Ann. Bd. 67 p. 468), deren einzelne Windungen um 0,4 par. Linien auseinander stehen; die Kugeln berühren sich gegenwärtig beim siebenten Theilstrich (32 für jede Umdrehung) vor dem Nullpunkt, von dem aus die Umdrehungen gezählt werden. Wären nun die Flaschen der Batterie ganz gleich groſs und durchgängig von gleicher Glasstärke, ginge nicht während der Ladung etwas Elektricität an die Luft oder sonst verloren, was die Angaben der Lane'schen Flasche an verschiedenen Tagen etwas ändert, so würden bei jeder der Flaschenzahl nach beliebig veränderten Batterie für gleiche Abstände der Kugeln des Funkenmessers gleiche Zahlen für $\frac{q}{s}$ entstehen. Da dieſs aber, wie so eben erwähnt, nicht ganz der Fall ist, so habe ich, ausgehend von der bekannten Erfahrung, daſs wenigstens nach einem Abstande der Kugeln von 0,5 Linien $\frac{q}{s}$ mit dem vergrö-

Digitized by Google

ſserten Abstande gleichmäſsig wächst, für jede weitere Umdrehung der Mikrometerschraube einen Zuwachs in der Intensität der Batterieladung 8,00 angesetzt, und hierauf die gefundenen Zahlen reducirt. Entgeht man hierdurch der Unsicherheit in den Angaben der Lane'schen Flasche, indem ein gleichmäſsiger Verlust an Elektricität so lange verbürgt bleibt, als q gleichmäſsig mit den Umdrehungen der Schraube wächst, so tritt freilich desto schärfer der Umstand hervor, daſs die Schlagweite bei ungleichen Flaschen nicht mehr ein vollkommen genaues Maaſs für $\frac{q}{s}$ oder die Intensität der Ladung abgiebt. Denn ist eine Flasche gröſser als eine andere, so wächst in jener die freie Elektricität langsamer als in dieser, und bei gleicher Schlagweite muſs jene eine gröſsere Erwärmung im Thermometer als diese veranlassen; ebenso wenn die eine Flasche aus stärkerem Glase bestände als eine andere, so würde in ihr die freie Elektricität schneller anwachsen, und bei gleicher Schlagweite würde sie das Thermometer weniger erwärmen. Meine vier Flaschen sind in der That nicht ganz gleich groſs; so weit die Messung der äuſseren Belegung des wenig vertieften Bodens wegen genau seyn kann, hat No. 1. 200, No. 2. 206½, No. 3. 199½, No. 4. 205 par. □ Zoll äuſsere Belegung; ebenso dürften sie an Glasstärke nicht vollkommen übereinstimmen. Doch ich will zunächst bei der Normirung des Funkenmessers stehen bleiben. Die Batterie wurde einmal aus 4, das andere Mal aus 2 Flaschen zusammengesetzt.

Funkenmesser. Umdr.	q.	Differ.	$\frac{q}{s}$ reduc. auf 1 Umdreh. = 8,0.	q.	Differ.	$\frac{q}{s}$ reduc. auf 1 Umdreh. = 8,0.
1	7,0	4,4	13,0	3,9	2,4	13,5
2	11,4	4,3	21,1	6,3	2,4	21,5
3	15,7	4,2	29,3	8,7	2,3	29,9
4	19,9	4,3	37,0	11,0	2,3	37,9
5	24,2		45,0	13,3 [1])		45,5
		Mittel 4,3.			Mittel 2,35.	

1) 12,0 am folgenden Tage vor Aufstellung der 4 Flaschen.

Vergleicht man hiermit die frühere Normirung desselben Funkenmessers (Ann. Bd. 67. S. 469), wo sich die Kugeln beim zweiten Theilstrich hinter dem Nullpunkt berührten, so daſs für den jetzigen Stand 1,25 zu den dortigen Zahlen hinzugefügt werden muſs, so setze ich nach allen drei Reihen gegenwärtig

Funkenm. Umdr.	$\frac{q}{s}$
1	13,25
2	21,25
3	29,25
4	37,25
5	45,25

Ein Punkt bleibt noch zu erörtern übrig. Wir haben bei diesen Versuchen die Batterie isolirt und die äuſsere Belegung mit der Lane'schen Flasche verbunden; dadurch erhebt sich die freie Spannung im Innern stoſsweise, steigt schnell auf, so lange die Lane'sche Flasche sich ladet, und sinkt, wie diese sich entladet, plötzlich zurück; bei den spätern Versuchen mit dem Thermometer ist dagegen die Batterie nicht isolirt und die freie Spannung wächst gleichmäſsig an. Zwar haben wir die eine Kugel des Funkenmessers mit der innern, die andere mit der äuſsern Belegung verbunden, und dürfen voraussetzen, daſs die sicher ziemlich gleich starken positiven Elektricitäten, die von der Anwesenheit der Lane'schen Flasche entstehen, auf beiden Kugeln sich das Gegengewicht halten werden, so daſs die obige Tabelle auch für den spätern Fall gilt, doch schien mir eine directe Prüfung jedenfalls wünschenswerth zu seyn. Nach einigen unsichern Proben, die Umdrehungen der Scheibe zu zählen, verband ich die eine Kugel des Funkenmessers mit der äuſsern Belegung, die andere mit dem Erdboden, und beobachtete, wie weit man den Abstand der Kugeln nehmen dürfe, bis die äuſsere freie Elektricität gerade ebenso leicht über sie hinwegschlägt, als die Entladung der Lane'schen Flasche hervorruft; bei 4 und 2 Flaschen fand ich diesen Abstand gleichmäſsig auf 1 Umdrehung und 4 bis

Digitized by Google

6 Theilstrichen. Darauf wurde die eine Kugel des Funkenmessers mit dem Innern der vollkommen entladenen Batterie, die andere ableitend zum Erdboden verbunden, und der Stand der Kugeln bestimmt, wo bei langsamem Drehen der Scheibe sich die Batterie wieder ebenso leicht über die Kugeln entladet, als der erste Schlag der Lane'schen Flasche erfolgt. Bei 4 Flaschen war diese Distanz auf 1 Umdr. 12 bis 14 Theilstr., bei 2 Flaschen auf 1 Umdr. 18 bis 20 Theilstr. Erwägt man nun, daſs nach den obigen Angaben die Batterie von 4 Flaschen durch die Ladung bis auf ein Ueberschlagen der Lane'schen Flasche eine Schlagweite von etwas über 7, eine Batterie von 2 Flaschen eine Schlagweite von etwas über 14 Theilstriche erhält, so darf man sicher annehmen, daſs die vorher gefundene Normirung des Funkenmessers auch für den Fall gilt, wo die äuſsere Seite der Batterie mit dem Erdboden in leitender Verbindung steht [1]). — Gehen wir auf die

1) Die wiederholte Normirung meines Funkenmessers giebt mir Veranlassung, hier eine den vorliegenden Gegenstand nicht unmittelbar betreffende Bemerkung anzufügen. Diese Ann. Bd. 76, S. 488 vermiſst Hr. Rieſs in einer von meinen frühern Abhandlungen umfassendere Versuche über die Schlagweiten der Seitenentladungen. Folgende Reihe möge das Fehlende ergänzen. Von der innern Belegung der nicht isolirten Batterie (Ableitung vermittelst eines sehr starken Drahtes bis in den am Hause vorbeiflieſsenden Arm der Werra) gingen 2' Kupferdraht von 0,513 Linien Durchmesser bis zum Auslader, von diesem 23' desselben Kupferdrahts bis zur äuſsern Belegung; 4' vom Auslader stand der Funkenmesser, von dem die eine Kugel unmittelbar an den Schlieſsungsdraht sich anschloſs, die andere durch 4' Neusilberdr. eine Ableitung zur äuſsern Seite der Batterie hatte.

Ladung d. Batterie.	Distanz d. Kugeln d. Auslad. in par. Lin.	Schlagweite am Funkenm. Batt. 4 Fl.	Schlagweite am Funkenm. Batt. 3 Fl.	Schlagweite am Funkenm. im Mittel.	Distanz d. Kugeln d. Funkenm. in par. Lin.	Schlagweite am Funkenmesser red. auf Ladung d. Batt. = 40,0.
20,0	0,84	12,50	12,25	12,37	0,46	24,7
30,0	1,34	19,27	19,27	19,27	0,80	25,7
40,0	1,84	25,74	25,00	25,37	1,11	25,4
50,0	2,34	31,75	32,25	32,00	1,44	25,6
60,0	2,84	38,50	38,00	38,25	1,75	25,5
					Mittel	25,4.

Digitized by Google

Constante α über, so hängt diese auſser von den Einheiten, die für s und w angenommen werden, noch von der

Die Proportionalität der Schlagweite am Funkenmesser mit der Ladung der Batterie ist evident. Zur leichtern Beurtheilung der angenommenen Ladungen und der beobachteten Schlagweiten habe ich die Distanzen der Kugeln des Ausladers und des Funkenmessers angegeben — Da Hr. Rieſs nach seiner Ansicht p. 480 von der Elektricität, die den Hauptstrom bildet, noch die Elektricität unterscheidet, welche die innere Belegung der Batterie mehr hat, als die äuſsere, und an die letztere die von ihm beobachteten Erscheinungen der Seitenentladungen anreiht, so hätte er meine Beobachtungen, welche die Seitenentladungen des Hauptstroms selbst betreffen, nicht zur Vergleichung herbeiziehen sollen. Wie ich früher angegeben habe, müssen bei meinen Beobachtungen schon da, wo beide Kugeln des Funkenmessers mit dem Schlieſsungsdraht unmittelbar in Verbindung stehen, zu den auf eine Ladung der Batterie = 40,0 reducirten Schlagweiten 2,6 hinzugefügt werden, um die richtigen Zahlenwerthe zu erhalten; diese fehlende Gröſse oder das vorhandene Hinderniſs wächst, wenn hinter die ableitende Kugel ein besonderer Draht eingefügt wird, (die Berechnung im obigen Falle, den Auslader = 0',7 k und die Drähte in der Batterie = 0',4 gesetzt, verlangt eine Schlagweite am Funkenmesser $= \frac{19\times 40,0}{26,1} = 29,1$, wofür nur 25,4 beobachtet worden ist); bei geringen Ladungen der Batterie endlich wird das Hinderniſs bedeutend genug, um den Uebergang des schwachen Funkens wohl gänzlich zu hemmen, deshalb treten die von Hrn. Rieſs beobachteten Erscheinungen besonders bei schwächern Ladungen klar hervor, jedoch vorausgesetzt, daſs man, wie auch Hr. Rieſs gethan hat, als Hauptbedingung zu ihrem Auftreten die erste Kugel des Funkenmessers durch einen, zumal längeren, Draht mit dem Schlieſsungsbogen in Verbindung setzt. Daſs sie unter dieser Voraussetzung auch bei stärkern Ladungen nicht fehlen, davon habe ich früher vielfach Gelegenheit gehabt mich zu überzeugen; sie bleiben bei jeglicher Ladung erst aus, wenn man die erste Kugel des Funkenmessers in den Schlieſsungsdraht der Batterie selbst einreiht, und falls man die zweite Kugel nicht in eine zweite von der innern Belegung weiter abwärts liegende Stelle des Schlieſsungsdrahtes ebenso einfügen will, sie durch einen längeren oder kürzeren Draht von beliebigem Widerstande mit dem Erdboden in leitende Verbindung setzt; dann aber finden die Seitenentladungen des Hauptstroms ohne alle Störung statt, und werden nur bei zu geringen Ladungen der Batterie aus dem oben angegebenen Grunde zu unsicher, als daſs man sie als genaue Zahlenwerthe benutzen könnte. — Bei den jetzt herrschenden verschiedenen Ansichten über die Reibungselektricität scheint es mir besonders wünschenswerth die Beobach-

Digitized by Google

Einrichtung des Thermometers und von dem Verhältnisse ab, welches das nach der Schlagweite der Batterie bestimmte $\frac{q}{s}$ zur Intensität der Batterieladung hat. Was den erstern Punkt betrifft, so fallen, wie ich früher schon angeführt habe, die Thermometerzahlen (Scale in par. Linien getheilt) desto gröſser aus, je kürzer bei sonst gleicher Neigung der Röhre die in ihr enthaltene Spiritussäule ist. Ich habe deshalb bei den folgenden Versuchen diese Säule constant auf einer Länge von $8\frac{1}{2}$ Zoll erhalten, die mir hinreichend schien, um auch bei stärkeren Erwärmungen keine besonders bemerkbare Ungleichheit in dem Widerstande der sich bewegenden Flüssigkeitssäule herbeizuführen. Ferner habe ich durchweg für einen gleich sichern Schluſs der Luftklappe gesorgt, weil ohne diese Vorsichtsmaſsregel bei gleichen Umständen ganz verschiedene Angaben entstehen, in sofern ein Theil der ausgedehnten Luft einen, wenn auch nur geringen, Abzug durch die Klappe findet. Das Verhältniſs des vom Funkenmesser entnommenen $\frac{q}{s}$ zur Intensität der Batterieladung läſst sich allein durch eine Correction nach den für *s* oben beigebrachten Zahlen nicht auf ein gleichmäſsiges zurückführen, da die Glasstärke der einzelnen Flaschen hierbei auch einen Einfluſs ausübt. Am einfachsten schien es mir, durch die Versuche selbst auf ein mittleres gleiches Verhältniſs zurückzugehen. Ich nahm deshalb die Belegung der Flaschen als gleich an, machte bei demselben Schlieſsungsdrahte mit jeder Flasche einzeln zwei Beobachtungsreihen, ebenso mit 2 Flaschen je zwei Beobachtungsreihen in den Combinationen 1. 2, 3. 4, 1. 3, 2. 4 mit drei Flaschen vier Reihen in den Combinationen 1. 2. 3, 1. 2. 4, 1. 3. 4, 2. 3. 4, endlich mit den 4 Flaschen vier Reihen; von den beiden letztern werde ich nur die Mittelwerthe, von den beiden andern dagegen auch die Werthe

tungen, die ungleiche Thatsachen darlegen, streng von einander zu sondern, und zu diesem Behufe allein habe ich diese Bemerkung hier beizufügen mir erlaubt. —

Digitized by Google

Werthe in den einzelnen Combinationen angeben, aus denen man leicht sieht, daſs Flasche 3 die schwächste Ladung annimmt, ihr folgt Flasche 1, und Flasche 2 und 4 stehen einander ziemlich gleich [1]). Der Mittelwerth aus sämmtlichen Reihen führt auf eine mittlere Flasche, und läſst dieselbe Constante α für die Batterien aus ungleicher Flaschenzahl zu. Meine Beobachtungen lehren zunächst, daſs die Thermometerangaben, abgesehen von den gewöhnlichen kleinern Schwankungen, die unter die Beobachtungsfehler gerechnet werden, in den gröſsern und kleinern Zahlen vollkommen übereinstimmen, da dieselben bei sonst gleichen Umständen der Formel gemäſs im Verhältniſs von 1, 2, 3, 4 stehen, wenn die Flaschenzahl in den Batterien ebenso zunimmt. Nur bei einer Flasche und so rückwärts scheint eine sehr schwache Tendenz auf gröſsere Zahlen hervorzutreten, was ich nicht auf einen Einfluſs des Conductors, sondern eher auf ein etwas kleineres Residuum der Ladung zurückführen möchte. Denn in Anbetracht des Conductors habe ich den die Elektricität in eine Flasche leitenden Arm desselben ungefähr auf denselben Abstand gestellt, in welchem die Kugeln des Funkenmessers (7 Umdrehungen) standen, und 167 Funken gezählt, bis die Entladung erfolgte. Ein so kleiner Theil von Elektricität mehr oder weniger kann am Thermometer nicht wahrgenommen werden, wie auch ein ebenso starker einfacher Funke des Conductors dieses Instrument gar nicht afficirte. Ein anderes ist es mit dem Residuum. Nach der Art der Versuche bleibt das Residuum in der Batterie zurück, und da es, wie ich mich durch neue wiederholte Versuche überzeugt habe, bei schwächern und stärkern Ladungen in glei-

1) Bei den Untersuchungen, welche in der im Anfange citirten Abhandlung enthalten sind, war Flasche 1 durchweg in der Haupt-, Flasche 3 durchweg in der Nebenbatterie; hierdurch war die letztere schwächer und veranlaſste die in den Formeln für die Länge der Schlieſsungsdrähte bei $\frac{n}{h}$ = maximum enthaltene Correction $\frac{H+M}{16}$, die somit bei vollkommen gleichen Flaschen fortfällt.

chem Verhältniſse steht, so würde auch dieser Umstand ohne allen Einfluſs bleiben, wenn anders nicht vielleicht bei einer Batterie aus weniger Flaschen das Residuum etwas kleiner ausfallen sollte; Versuche geben mir wenigstens bei 4 Flaschen ein Residuum $= \frac{1}{10,3}$, bei 2 Flaschen ein Residuum $= \frac{1}{12,6}$ der Ladung, also eine kleine Differenz. Bei den beiden nachfolgend angeführten Abtheilungen von Versuchen bestand bei der ersten der Schlieſsungsbogen aus dem 15,8 Zoll langen, im Thermometer enthaltenen Platindraht von 0,081 Linien Durchmesser, aus 7 Fuſs Kupferdraht von 0,513 Linien Durchm. und aus dem Funkenmesser; bei der andern Abtheilung kam noch ein gleicher Platindraht von 15,8 Zoll Länge hinzu. Verlegt man also in die Batterie keinen andern Widerstand, als den die Metalltheile herbeiführen (die dahin zielende Annahme in der citirten Abhandlung läſst sich auf andere Weise beseitigen), so wird man, den Gesammtwiderstand der aus Metall bestehenden Leitung in der ersten Abtheilung = 1 gesetzt, nach frühern Bestimmungen auf den Platindraht 0,90, auf die übrigen Theile 0,10 rechnen können, demnach in der zweiten Abtheilung für die ganze Metallleitung einen Widerstand = 1,90 erhalten. Die Berechnung der Beobachtungen, die ich der leichtern Uebersicht wegen sämmtlich auf eine Batterie von 2 Flaschen reducirt habe, läſst sich mit diesem constanten Widerstande nach der Formel nicht durchführen, sondern man muſs noch einen besondern Widerstand in der zwischen den Kugeln des Funkenmessers durchbrochenen Luftschicht hinzufügen. Zwei Hypothesen können über denselben zur Geltung kommen; entweder findet der Strom in dem durchbrochenen Raum zwischen den Kugeln ein ähnliches Hinderniſs, wie auf einem Metalldrahte, das dann proportional mit der Distanz der Kugeln stiege, oder der eigentliche Widerstand liegt im Durchbrechen und Auseinanderhalten der Luft, und würde dann proportional zu $\left(\frac{q}{s}\right)^2$ wachsen. Die erste

Digitized by Google

Hypothese umfaſst beide Abtheilungen nicht zugleich, die letztere dagegen scheint mir beiden ganz hinreichend zu genügen, und ich setze demnach obige Formel für Abtheilung I. auf

$$\vartheta = 0{,}060 \left(\frac{q}{s}\right)^2 \frac{s}{1 + 0{,}0019 \left(\frac{q}{s}\right)^2},$$

und für Atheilung II. auf

$$\vartheta = 0{,}060 \left(\frac{q}{s}\right)^2 \frac{s}{1{,}90 + 0{,}0019 \left(\frac{q}{s}\right)^2}.$$

Die Beobachtungen sind folgende:

Abtheilung I.

Batterie 4 Flaschen.

Funkenm. Umdr.	ϑ.
1	4,2
$1\frac{1}{2}$	7,1
2	10,1
$2\frac{1}{2}$	13,1
3	17,0
$3\frac{1}{2}$	21,2

Batterie 3 Flaschen.

Funkenm. Umdr.	ϑ.
1	3,1
$1\frac{1}{2}$	5,3
2	7,7
$2\frac{1}{2}$	10,1
3	13,0
$3\frac{1}{2}$	15,9
4	18,9
$4\frac{1}{2}$	22,2

Batterie 2 Flaschen.

Funkenmesser Umdr.	1. 2.	3. 4.	1. 3.	2. 4.	ϑ. Mittel.
$1\frac{1}{2}$	3,5	3,2	3,2	3,9	3,4
2	5,2	4,9	4,7	5,6	5,1
$2\frac{1}{2}$	7,0	6,7	6,3	7,4	6,8
3	9,1	8,4	8,2	9,5	8,8
$3\frac{1}{2}$	11,1	10,5	10,0	11,5	10,8
4	13,3	12,5	12,0	13,8	12,9
$4\frac{1}{2}$	15,5	14,7	14,1	16,1	15,1
5	18,1	16,8	16,2	18,6	17,4
$5\frac{1}{2}$	20,5	19,6	18,5	21,2	19,9

Batterie 1 Flasche.

Funkenm. Umdr.	1.	2.	3.	4.	ϑ. Mittel.
3	4,0	4,4	3,7	4,5	4,1
$3\frac{1}{2}$	5,1	5,6	4,7	5,7	5,3
4	6,1	6,9	5,8	6,7	6,4
$4\frac{1}{2}$	7,3	8,0	6,8	7,9	7,5
5	8,6	9,4	7,7	9,1	8,7
$5\frac{1}{2}$	9,8	10,5	8,8	10,4	9,9
6	10,9	11,6	9,8	11,6	11,0
$6\frac{1}{2}$	12,0	13,0	10,9	12,7	12,1
7	13,2	14,2	12,1	13,9	13,3

Digitized by Google

Abtheilung II.

Batterie 4 Flaschen.

Funkenm. Umdr.	ϑ.
2	5,8
3	10,5
4	15,4
5	21,2

Batterie 3 Flaschen.

Funkenm. Umdr.	ϑ.
2	4,5
3	8,0
4	11,7
5	15,7
6	20,4

Batterie 2 Flaschen.

Funkenmesser Umdr.	1. 2.	3. 4.	1. 3.	2. 4.	ϑ. Mittel.
2	2,9	2,9	2,7	3,2	2,9
3	5,4	5,2	4,7	5.9	5,4
1	8,4	7,9	7,2	8,8	8,1
5	11,4	10,6	10,1	11,7	10,9
6	14,5	13,6	12,0	14,9	13,9
7	17,2	16,4	15,6	18,1	16,8
8	20,6	19,7	18,1	21,5	20,1

Batterie 1 Flasche.

Funkenm. Umdr.	1.	2.	3.	4.	ϑ. Mittel.
4	3,6	4,4	3,6	4,2	4,0
5	5,2	5,7	4,8	5,8	5,4
6	7,0	7,6	6,4	7,7	7,2
7	8,8	9,5	7,7	9,3	8,8
8	10,2	11,1	9,2	11,0	10,4
9	11,8	12,9	10,3	12,5	11,9
10	13,4	14,8	11,7	14,1	13,5

Reduction auf eine Batterie von 2 Flaschen.

Abtheilung I.

Funkenm. Umdr.	$\frac{q}{s}$	$\left(\frac{q}{s}\right)^2$	von 4 Fl.	von 3 Fl.	von 2 Fl.	von 1 Fl.	ϑ beob. Mittel.	w.	ϑ ber.
1	13,25	176	2,1	2,1	—	—	2,1	1,03	2,1
1½	17,25	298	3,5	3,5	3,4	—	3,5	1,06	3,4
2	21,25	452	5,1	5,1	5,1	—	5,1	1,09	5,0
2½	25,25	638	6.6	6,7	6,7	—	6,7	1,12	6,8
3	29,25	856	8,5	8,7	8,7	8,3	8,6	1,16	8,8
3½	33,25	1106	10,6	10,6	10,8	10,6	10,6	1,21	11,0
4	37,25	1388	—	12,6	12,9	12,7	12,7	1,26	13,2
4½	41,25	1702	—	14,8	15,1	15,0	15,0	1,32	15,5
5	45,25	2048	—	—	17,4	17,4	17,4	1,39	17,7
5½	49,25	2426	—	—	19,9	19,8	19,9	1,46	19,9
6	53,25	2836	—	—	—	21,9	21,9	1.54	22,1
6½	27,25	3278	—	—	—	24,3	24,3	1,62	24,3
7	61,25	3752	—	—	—	26,7	26,7	1,71	26,3

Digitized by Google

Abtheilung II.

Funkenm. Umdr.	$\frac{q}{s}$	$\left(\frac{q}{s}\right)^2$	von 4 Fl.	von 3 Fl.	von 2 Fl.	von 1 Fl.	ϑ beob. Mittel.	w.	ϑ beob.
2	21,25	452	2,9	3,0	2,9	—	2,9	1,99	2,7
3	29,25	856	5,2	5,3	5,4	—	5,3	2,06	5,0
4	37,25	1388	7,7	7,8	8,1	7,9	7,9	2,16	7,7
5	45,25	2048	10,6	10,5	10,9	10,8	10,7	2,29	10,7
6	53,25	2836	—	13,6	13,9	14,4	13,9	2,44	13,9
7	61,25	3752	—	—	16,8	17,5	17,2	2,61	17,2
8	69,25	4796	—	—	20,1	20,7	20,4	2,81	20,5
9	77,25	5968	—	—	—	23,8	23,8	3,03	23,6
10	85,25	7268	—	—	—	27,0	27,0	3,28	26,6

Zur leichtern Benutzung für andere gebe ich über den Widerstand der Luft (Barometerdruck 27,3 Zoll, Temper. 14° R.) noch folgende Tabelle, in welcher der Widerstand von 15,8 Zoll Platindraht von 0,081 Durchmesser = 1 gesetzt ist.

Schlagweite der Batterie.	Widerstand.
½ par. Linie	0,04
1 - -	0,12
1½ - -	0,24
2 - -	0,40
2½ - -	0,60
3 - -	0,85
3½ - -	1,14
4 - -	1,47

Es schien mir noch interessant zu untersuchen, ob die Entladung der Batterie durch ein Schlagwerk die Resultate modificire. Bei dem hierzu construirten Instrument fiel eine ziemlich schwere 1½zöllige Messingkugel von 1½ Zoll Höhe auf eine etwas ausgehöhlte gut isolirte Platte von Messing, die mit dem Innern der Batterie durch 2′ Kupferdraht in Verbindung stand; der messingene Arm, der sich in einem isolirten Kugelcharnier dreht, ist 13 Zoll lang und 2¼ Lin. stark; im Uebrigen war der Schlieſsungsdraht wie in Abtheilung I und II, so daſs derselbe Widerstand blieb. Die Batterie bestand aus 4 Flaschen; der Werth, den q hatte,

Digitized by Google

wurde wegen kleiner Aenderungen im Stande der Kugeln meiner Lane'schen Flasche für die gröſste Ladung unmittelbar darauf auf den Funkenmesser bezogen, so daſs die übrigen Werthe von $\frac{q}{s}$ danach berechnet werden konnten. Für die erste Reihe ist $\alpha = 0{,}0625$, für die zweite $= 0{,}059$, und der Widerstand der Luft bleibt derselbe, die kleinen Differenzen in α gegen früher entspringen aus der gröſsern Ungleichheit der einzelnen Beobachtungen, die viel bedeutender sind als bei der frühern Methode. Das hier noch hinzukommende Residuum der Batterie halte ich für fast ganz wirkungslos, da man die Hauptentladung der Batterie vor dem Niederschlagen der Kugel deutlich hört, also das Residuum eine zweite so schwache Entladung giebt, daſs sie das Instrument nur sehr wenig afficirt; übrigens kann man auch die Kugel ganz langsam niedergehen, selbst hierbei das Residuum in der Batterie zurück lassen, ohne ein bei den vorkommenden gröſsern Differenzen irgendwie bemerkbar abweichendes Resultat zu erhalten. Die Beobachtungen sind:

Reihe 1. Schlieſsungsbogen ohne Platindraht.					Reihe 2. Schlieſsungsbogen mit Platindraht.				
q	$\left(\frac{q}{s}\right)^2$	ϑ beob	w.	ϑ ber.	q	$\left(\frac{q}{s}\right)^2$	ϑ beob.	w	ϑ ber.
6	123	3,1	1,02	3,0	10	297	4,0	1,96	3,6
9	277	6,6	1,05	6,6	15	669	8,4	2,03	7,8
12	491	11,4	1,09	11,3	20	1190	13,2	2,12	13,2
15	768	17,0	1,15	16,7	25	1859	19,2	2,25	19,5
18	1105	22,4	1,21	22,8	30	2678	25,6	2,41	26,2

V. *Ueber Seitenentladungen am Schlieſsungsbogen der elektrischen Batterie;*
von K. W. Knochenhauer.

In der Anmerkung S. 46 konnte ich über die Seitenentladungen bei schwächern Ladungen der Batterie we-

Digitized by Google

gen Mangel an Beobachtungen noch nichts Genaueres angeben; ich werde jetzt das Fehlende ergänzen, mich jedoch wieder auf den Fall beschränken, wo die erste Kugel des Funkenmessers unmittelbar mit dem Schlieſsungsbogen, die andere entweder ebenfalls unmittelbar mit demselben oder mit der Auſsenseite der Batterie in Verbindung steht, indem Zwischendrähte zwischen dem Schlieſsungsbogen und den Kugeln des Funkenmessers eine neue Vertheilung der elektrischen Spannung auf den Drähten bedingen, die ohne Weiteres auf den Hauptstrom zurückzuschlieſsen nicht gestattet. Zuerst habe ich meinen Funkenmesser auch für kleinere Abstände der Kugeln von einander normirt. Hierzu machte ich mir eine ganz kleine Lane'sche Flasche aus sehr dünnem Glase, deren äuſsere Belegung etwa 10 □ Zoll beträgt; der Abstand ihrer Kugeln wurde zweimal verändert. Bei der Entladung der Batterie über den Funkenmesser stellte ich die Mikrometerschraube auf 0, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{3}{4}$, 1, 2, 3 Umdrehungen ein, und reducirte aus den drei letztern Beobachtungen die gefundenen Zahlen der Selbstentladungen der Lane'schen Flasche (L. F.) auf die frühere Normirung für $\frac{q}{s}$, indem die Differenz für eine Umdrehung der Schraube = 8 angenommen wurde. Die Batterie bestand aus 4 Flaschen; die erste Reihe giebt das Mittel aus 3, die andere aus 2 Versuchen an verschiedenen Tagen.

Umdr.	L. F.	$\frac{q}{s}$ (reduc.)	L. F.	$\frac{q}{s}$ (reduc.)	$\frac{q}{s}$ Mittel.
0	6,21	4,04	9,37	4,02	4,03
$\frac{1}{4}$	9,75	6,34	15,00	6,43	6,39
$\frac{1}{2}$	13,41	8,72	20,03	8,60	8,66
$\frac{3}{4}$	16,66	10,82	25,44	10,91	10,87
1	20,02	13,02	30,81	13,22	13,12
2	32,35	21,04	49,18	21,10	21,07
3	44,62	29,01	68,12	29,22	29,12

Die Zahlen 13,12 — 21,07 — 29,12 stimmen mit der frühern Normirung zu 13,25 — 21,25 — 29,25 gut überein, so daſs darin die Richtigkeit der übrigen Zahlen ihre Be-

Digitized by Google

stätigung findet. Diese Beobachtungen weisen zunächst die durch keine directen Versuche gestützte Annahme zurück, daſs die Funkenlänge der freien Spannung streng proportional ist; aus ihnen folgt nämlich

bei einer Distanz der Kugeln des Funkenmessers = 0,1 0,2 0,4 0,7 par. Lin.
Die freie Spannung = 4,4 6,7 11,2 17,5 „ „

Hierauf bestimmte ich weiter den Stand der Kugeln am Auslader für eine Batterieladung = 10, 15, 20, 30, 40, 50, und machte dann bei dem in der citirten Anmerkung angegebenen Schlieſsungsbogen mit einer Batterie von 2 Flaschen folgende Versuchsreihen: Reihe I, die eine Kugel des Funkenmessers war nach 4', die andere nach 20' hinter dem Auslader mit dem Schlieſsungsdraht verbunden; Reihe II, die eine Kugel war 4' hinter dem Auslader und die zweite Kugel stand durch 16' Kupferdraht von $\frac{1}{2}$ Linie Durchm. (zu einer losen Spirale von 4' Länge gewunden) mit der Auſsenseite der Batterie in Verbindung; Reihe III, die erste Kugel wie vorher, die zweite durch 8' feinen Neusilberdraht mit der Auſsenseite der Batterie verbunden; Reihe IV, die erste Kugel wie vorher, an der zweiten waren die obigen 16' Kupferdraht an ihrem andern Ende isolirt angereiht. Ich werde wieder die Distanz der Kugeln am Auslader und am Funkenmesser in par. Linien beifügen.

Reihe I.

Ladung d. Batterie $\left(\frac{q}{s}\right)$	Distanz d. Kugeln.	Funkenm.	reduc. auf $\frac{q}{s} = 40$.	Distanz d. Kugeln am Funkenmesser.
10	0,35	4,32	17,28	0,10
15	0,58	6,96	18,56	0,21
20	0,84	10,87	21,74	0,39
30	1,34	16,25	21,67	0,54
40	1,84	22,25	22,25	0,94
50	2,34	27,75	22,20	1,21

Mittel 21,96.

Digitized by Google

Reihe II.

Ladung d. Batterie $\left(\frac{q}{s}\right)$	Distanz d. Kugeln.	Funkenm.	reduc. auf $\frac{q}{s} = 40$.	Distanz d. Kugeln am Funkenmesser.
10	0,35	5,20	20,80	0,14
15	0,58	9,50	25,33	0,32
20	0,84	13,50	27,00	0,50
30	1,34	19,75	26,33	0,81
40	1,84	27,44	27,44	1,20
50	2,34	33,87	27,10	1,52
			Mittel 26,97.	

Reihe III.

10	0,35	0	0	0
15	0,58	6,07	16,19	0,18
20	0,84	12,37	24,74	0,44
30	1,34	18,50	24,67	0,75
40	1,84	25,25	25,25	1,09
50	2,34	30,87	24,70	1,27
			Mittel 24,84.	

Reihe IV.

10	0,35	0	0	0
15	0,58	2,20	5,87	0,05
20	0,84	6,65	13,30	0,20
30	1,34	11,44	15,25	0,41
40	1,84	17,12	17,12	0,67
50	2,34	22,00	18,00	0,92

Die Null in Reihe III und IV bedeutet, daſs bei einer Ladung = 10 gar kein Funke am Funkenmesser erhalten wurde. — Uebersieht man diese Beobachtungen, so findet man, daſs in den drei ersten Reihen nur von einer Ladung der Batterie = 20 an die Seitenentladung zu $\frac{q}{s}$ proportional wird; die beiden kleinern Ladungen geben zu geringe Resultate; in Reihe III, wo die Ableitung schlechter ist, fällt darauf eine Beobachtung ganz aus, und in Reihe IV, wo die Ableitung stockt, vermiſst man endlich die Proportionalität auch bei den stärkern Ladungen. Da die theoretische Schlagweite in Reihe I $= \frac{16 \times 40}{26,2} = 24,43$, in Reihe II bis IV $= \frac{19 \times 40}{26,2} = 29,01$ ist, so stellt sich der

Digitized by Google

Erfahrungssatz heraus, daſs der Seitenfunke desto schwieriger von der Kugel des Funkenmessers abspringt, je geringer nicht nur die Batterieladung ist, sondern je mehr auch der wirklich beobachtete Funke an Länge gegen den theoretisch geforderten zurücksteht. Belehrend hierfür ist die Reihe III verglichen mit Reihe II. Diese so eben genannten Störungen, die sich sicher leicht erklären lassen, können mich offenbar nicht bewegen, gegen meine directen Versuche die freie Spannung im Schlieſsungsbogen unmittelbar durch die Länge der Funken zu messen und so unter Beschränkung der Beobachtungen bis auf eine Funkenlänge von 0,4 bis 0,7 par. Linien das Gesetz abzuleiten, daſs die Seitenentladung mit $\left(\frac{q}{s}\right)^2$ proportional gehe, denn thunlich wäre dieſs auch nach meinen Beobachtungen in Reihe I und II bis $\frac{q}{s} = 20$, in Reihe III bis $\frac{q}{s} = 30$ und in Reihe IV bis $\frac{q}{s} = 40$ incl.; ebenso wenig vermag ich aber auch den kürzeren Funken, die unter den in Reihe IV gegebenen Bedingungen erscheinen, wo die Ableitung fast ganz verhindert ist, die Bedeutung beizulegen, daſs sie den längeren Funken in Reihe II und III erst den Weg eröffnen sollen, damit diese erscheinen können.

VI. *Wirkung einer elektrischen Spirale auf ein in der Axe der Spirale liegendes magnetisches Theilchen; von Dr. Haedenkamp.*

Oberlehrer am Gymnasium zu Hamm in Westphalen.

Die Wirkung des elektrischen Stromes in den Multiplicator-Windungen auf eine Magnetnadel kann man bekanntlich der Zahl der Windungen porportional setzen, wenn die Windungen gleich groſs und von der Nadel gleich weit

entfernt sind. Hat der Multiplicatordraht eine gröſsere Ausdehnung, so wirken die verschiedenen Windungen je nach der Gröſse und Lage auf die Nadel verschieden. Ich will hier untersuchen, welche Kraft der elektrische Strom, der durch eine cylindrische Drahtspirale geht, auf ein in der Axe des Cylinders befindliches magnetisches Element ausübt. Ich setze hierbei voraus; daſs die Richtungen des Drahts in jedem Punkte mit der Axe des Cylinders denselben Winkel bilden. Es sey b der Halbmesser und l die Länge der cylindrischen Spirale, die Entfernung eines Elementes des Drahts von einem in der Axe des Cylinders liegenden magnetischen Theilchen r, die Entfernung der Grundfläche des Cylinders von diesem Theilchen a, und der Winkel, den die Windungen des Drahts mit der Axe bilden, α. Es wird das Element ∂s des Stromes, dessen Intensität i sey, auf das magnetische Element von der Intensität μ, mit einer Kraft wirken, die durch $\frac{i\mu\,\partial s}{r^2}$ ausgedrückt wird und auf r senkrecht ist; diese Kraft also, nach der Richtung der Axe des Cylinders zerlegt, wird:

$$i\mu b\,\frac{\partial s}{r^3}.$$

Bezeichnen wir diese Kraft für den Bogen s mit R, so ist

$$R = i\mu b \int \frac{\partial s}{r^3}.$$

Da nun $r^2 = b^2 + (a + s\sin\alpha)^2$ ist, so wird

$$R = i\mu\, b \int \frac{\partial s}{[b^2 + (a + s\sin\alpha)^2]^{\frac{3}{2}}}$$

$$= \frac{i\mu}{b\sin\alpha}\left[\frac{a + s\sin\alpha}{\sqrt{b^2 + (a + s\sin\alpha)^2}} - \frac{a}{\sqrt{b^2 + a^2}}\right].$$

Liegen die Windungen auf dem Cylinder um die Dicke d des Drahts von einander, so ist wenn d wie gewöhnlich klein, auch $\sin\alpha = \frac{d}{2b\pi}$ eine kleine Gröſse. Für die ganze Länge des Drahts ist $s\sin\alpha = l$, also

Digitized by Google

$$R = \frac{i\mu s}{bl}\left[\frac{a+l}{\sqrt{b^2+(a+l)^2}} - \frac{a}{\sqrt{b^2+a^2}}\right].$$

Die gröſste Wirkung übt die Spirale aus, wenn das magnetische Theilchen im Mittelpunkt des Cylinders liegt. Denn für das Maximum erhält man aus der vorhergehenden Gleichung: $(a+l)^2 = a^2$, also $a+l = -a$, und daher $a = -\frac{l}{2}$. In diesem Falle ist $R = \frac{i\mu s}{b\sqrt{b^2+\left(\frac{l}{2}\right)^2}}$.

So lange die Länge der Spirale unbedeutend ist, daſs die zweiten und höhern Potenzen von l vernachlässigt werden können, erhält man

$$R = \frac{i\mu b s}{(a^2+b^2)^{\frac{3}{2}}}.$$

Jede Windung hat die Länge $2b\pi$, wenn also die Spirale n Windungen hat, so ist $s = 2nb\pi$, daher annähernd

$$R = \frac{2nb^2\pi\, i\mu}{(a^2+b^2)^{\frac{3}{2}}}.$$

Zu einer scharfen Berechnung von R setze man $b = a\,\mathrm{tg}\,\varphi'$ und $b = (a+l)\,tg\,\varphi$, dann wird

$$R = \frac{i\mu s}{bl}(\cos\varphi - \cos\varphi') = \frac{4n\pi i\mu}{l}\sin\left(\frac{\varphi+\varphi'}{2}\right)\sin\left(\frac{\varphi'-\varphi}{2}\right).$$

Liegen auf dem Cylinder m Reihen von Windungen über einander und setzt man für die erste Reihe der Windungen $\sin\left(\frac{\varphi'+\varphi}{2}\right)\sin\left(\frac{\varphi'-\varphi}{2}\right) = N$, für die zweite Reihe diesen Ausdruck $= N_2$ u. s. w., so wird, vorausgesetzt, daſs jede Reihe n Windungen hat.

$$R = \frac{4n\pi i\mu}{l}(N_1 + N_2 + \ldots N_m).$$

Für das magnetische Theilchen will ich jetzt eine Magnetnadel substituiren und die Axe der Spirale mir senkrecht auf dem magnetischen Meridian denken, ist dann die Gröſse des Erdmagnetismus bei dieser Richtung T, der Winkel, den die Magnetnadel unter der Einwirkung des hindurch-

Digitized by Google

gehenden Stromes mit dem Meridian macht, u, so ist bekanntlich:

$$R = \mu T \operatorname{tg} u,$$

und für R den gefundenen Werth gesetzt, giebt

$$\frac{4n\pi i}{l} \sin\left(\frac{\varphi' + \varphi}{2}\right) \sin\left(\frac{\varphi' - \varphi}{2}\right) = T \, . \operatorname{tg} u$$

oder auch

$$\frac{4n\pi i}{l} (N_1 + N_2 + \ldots N_m) = T \operatorname{tg} u.$$

So lange in einer Spirale die Intensität des hindurchgehenden Stromes sich nicht ändert, muſs $\dfrac{\operatorname{tg} u}{\sin\left(\frac{\varphi' + \varphi}{2}\right) \sin\left(\frac{\varphi' - \varphi}{2}\right)}$ oder $\dfrac{\operatorname{tg} u}{N_1 + N_2 \ldots N_m}$ eine const. Gröſse seyn, wie auch die Entfernung der Nadel von der Spirale oder a sich ändern mag.

Ich habe, um die berechneten Formeln zu prüfen, für verschiedene Punkte der Axe die Ablenkung der Magnetnadel unter der Einwirkung eines constanten Stroms beobachtet. Ich muſs aber dabei bemerken, daſs die gemachten Beobachtungen keine Ansprüche auf die gewünschte Genauigkeit machen können, da ich die Bedingungen, unter welchen die Resultate der Beobachtungen nur richtig werden können, nicht genau erfüllen konnte. Meine Spirale hatte eine Länge von 68^{mm}, auf dem Cylinder lagen 5 Reihen Windungen übereinander; statt $N_1 + N_2 + . N_5$ habe ich nur für jede Beobachtung den Werth $\sin\left(\frac{\varphi' + \varphi}{2}\right) \sin\left(\frac{\varphi' - \varphi}{2}\right)$ für die mittlere oder dritte Windung N_3 berechnet, und hierfür war $b = 30^{mm}$.

Die Uebereinstimmung der Beobachtungen wird aus folgender Tafel ersichtlich:

a.	u.	$\frac{\operatorname{tg} u}{N_3}$
435^{mm}	9°	580
400	13½	583
350	18½	542
300	27	530
250	41	540
200	57½	558

Digitized by Google

Die Tangentenbussole gab vor und nach den Beobachtungen ziemlich dieselbe Ablenkung, der Strom war also constant gewesen. Eine andere Beobachtungsreihe mit derselben Spirale nur für ein anderes i gaben diese Resultate:

a.	u.	$\frac{tg\,u}{N_3}$
525mm	5°	437
445	7½	410
360	15	462
275	30	476
210	45	411
180	55	395
125	75	393

Die Tangentenbussole gab vor und nach den gemachten Beobachtungen nicht genau dieselbe Ablenkung, der Strom war also nicht genau constant geblieben und darin ist wohl mit der Grund zu suchen, daſs die Beobachtungen eine nicht noch gröſsere Uebereinstimmung zeigen.

Ich will hier noch die Wirkung der Spirale auf ein magnetisches Theilchen oder auf eine Nadel, die ganz willkührliche Lage gegen die Spirale hat, betrachten. Das Axensystem, worauf ich die Lage der Nadel und jedes Element der Spirale beziehe, sey ein rechtwinkliges und zwar sey die Axe der Spirale die Axe der z, die Axe der x liege in der Durchschnittslinie des magnetischen Meridians und des Horizonts und die Axe der y sey auf beiden senkrecht. Die Coordinaten eines Elements der Spirale, deren Halbmesser b, seyen x, y, z. Das magnetische Theilchen liege in der Axe der x und zwar sey für dieses $x = a$. Um nun die Wirkung des Bogenelementes ∂s der Spirale zu ermitteln, legen wir durch ∂s und μ eine Ebene und bezeichnen die Cosinusse der Winkel, die das Loth vom Mittelpunkt der Coordinaten auf diese Ebene mit den Axen x, y, z macht: ξ, η, ζ. Die Kraft, womit das Stromelement ∂s auf μ wirkt, wird dann ausgedrückt durch

$$\frac{i\mu\,\partial s}{r^2}\sin\psi;$$

Digitized by Google

worin r die Entfernung ∂s von μ bedeutet und ψ der Winkel ist, den ∂s mit r macht. Diese Kraft ist senkrecht auf der durch ∂s und μ gelegten Ebene; um also die nach den 3 Coordinatenaxen zerlegten Wirkungen, die wir durch X, Y, Z bezeichnen, zu erhalten, muſs man den vorhergehenden Ausdruck mit ξ, η, ζ multipliciren. Wir erhalten daher

$$X = i\mu \int_0^s \frac{\xi \sin\psi\, \partial s}{r^2},$$

$$Y = i\mu \int_0^s \frac{\eta \sin\psi\, \partial s}{r^2},$$

$$Z = i\mu \int_0^s \frac{\zeta \sin\psi\, \partial s}{r^2}.$$

Es ist ferner, wenn man annimmt, was allerdings nur annähernd richtig ist, daſs die einzelnen Windungen auf der Axe der z senkrecht sind, wie man leicht findet:

$$\xi \sin\psi = \frac{xz}{br},$$

$$\eta \sin\psi = \frac{yz}{br},$$

$$\zeta \sin\psi = \frac{(ax - b^2)}{br}$$

und $r^2 = (a - x)^2 + y^2 + z^2 = a^2 - 2ax + b^2 + z^2$;

daher wird:

$$X = \frac{i\mu}{b} \int \frac{xz\, \partial s}{r^3},$$

$$Y = \frac{i\mu}{b} \int \frac{yz\, \partial s}{r^3},$$

$$Z = \frac{i\mu}{b} \int \frac{(ax - b^2)\, \partial s}{r^3}.$$

Wenn φ der Winkel ist, den x mit r macht, und die Grundfläche der Spirale mit der Ebene (xy) zusammenfällt, so ist

$$x = b\cos\varphi,\ y = b\sin\varphi,\ z = s\sin\alpha$$
$$r = b\varphi \operatorname{tg}\alpha,\ \partial s = b\cos\alpha\, d\varphi.$$

Digitized by Google

Wir sehen hieraus, daſs durch eine der Veränderlichen die übrigen ausgedrückt werden. Wenn die Intégrale von $\varphi = 0$ bis $\varphi = 2n\pi$ genommen werden, so verschwindet Y und es wird:

$$X = i\mu \sin\alpha \int \frac{\cos\varphi\, s\partial s}{r^3} = \frac{i\mu}{\sin\alpha} \int \frac{\cos\varphi\, z\partial z}{r^3}$$

$$Z = i\mu \int \frac{(b - a\cos\varphi)\partial s}{r^3} = \frac{i\mu}{\sin\alpha} \int \frac{(b - c\varphi)\partial z}{r^3}.$$

Da diese Integrale in endlicher Form nicht zu erhalten sind, so muſs man durch Reihenentwicklungen Annäherungen zu erhalten suchen.

Für den ganz speciellen Fall, daſs die Windungen gleich groſs und von der Ebene (xy), in welcher das magnetische Theilchen liegt, gleich weit entfernt sind, ist z eine Constante; es lassen sich alsdann die Wirkungen der Windungen der Spirale durch die bekannten elliptischen Integrale noch darstellen. Setzt man nämlich für diesen Fall: $\lambda^2 = (a+b)^2 + z^2$, $k^2 = \frac{4ab}{\lambda^2}$, $k'^2 = 1 + k^2$, $\Delta^2 = 1 - k^2 \sin^2\psi$, $\varphi = \pi - 2\varphi$, so findet man leicht:

$$X = i\mu bz \int \frac{\cos\varphi\,\partial\varphi}{r^2} = \frac{i\mu z}{2a\lambda}\left[(1 + k'^2)\int \frac{\partial\psi}{\Delta^3} - 2\int \frac{d\psi}{\Delta}\right],$$

$$Z = i\mu b \int \frac{(a\cos\varphi - b)\partial\varphi}{r^3} =$$

$$\frac{2i\mu b}{\lambda^3}\left[\frac{a}{k^2}\left((1 + k'^2)\int \frac{\partial\psi}{\Delta^3} - 2\int \frac{\partial\psi}{\Delta}\right) - b\int \frac{\partial\psi}{\Delta^3}\right].$$

Für die Wirkung einer ganzen Windung müssen die Integrale von $\psi = 0$ bis $\psi = \pi$ genommen werden. Mit Beibehaltung der gewöhnlichen Bezeichnung elliptischer Integrale erhält man für n Windungen:

$$X = \frac{i\mu nz}{a\lambda}\left[\frac{1 + k'^2}{k'^2} \cdot E\left(k, \frac{\pi}{2}\right) - 2F\left(k, \frac{\pi}{2}\right)\right]$$

$$Z = \frac{4i\mu nb}{\lambda^3}\left[\frac{a}{k^2}\left(\frac{1 + k'^2}{k'^2} \cdot E\left(k, \frac{\pi}{2}\right) - 2F\left(k, \frac{\pi}{2}\right)\right) - \frac{bE\left(k, \frac{\pi}{2}\right)}{k'^2}\right].$$

Hamm, April 1849.

VII.

Digitized by Google

VII. *Constante Batterien; von W. Eisenlohr.*

Die Errichtung einer Telegraphenlinie, längs der, in dem Groſsherzogthum Baden, von Mannheim bis in die Nähe von Basel führenden Eisenbahn, hat mich seit einiger Zeit beschäftigt und um manche Erfahrung auf dem Gebiete der Elektricitätslehre bereichert. Indem ich nachstehende, zur Zeit noch unvollständige Mittheilungen mache, geschieht es hauptsächlich deſshalb, weil ich weiſs, daſs auſser mir, auch noch mehrere andere Physiker in Deutschland mit Anlegung der Telegraphen beschäftigt sind, denen es angenehm und nützlich seyn wird, neue Batterien kennen zu lernen, mit welchen nicht nur alle dabei vorkommenden Messungen aufs Genaueste angestellt, sondern auch die telegraphischen Mittheilungen, Monate lang, ohne Unterbrechung und Nachhülfe, mit der gröſsten Sicherheit und Beständigkeit gemacht werden können.

Bei den meisten Telegraphen in England wird eine Kette angewandt, welche aus Zink, Kupfer und Sand besteht. Letzterer wird mit verdünnter Schwefelsäure befeuchtet und fest zwischen die Metallplatten in die Zellen eingepreſst. Eine solche Batterie wirkt mit abnehmender Kraft, muſs von Zeit zu Zeit befeuchtet und nach 4 bis 6 Wochen erneuert werden. Die Zinkconsumtion ist dabei zwar nicht beträchtlich, die Zinkplatten werden aber bald sehr uneben und löcherig und müssen dann durch neue ersetzt werden. Im Anfang führte auch ich diese Batterie ein; hatte aber nach wenig Monaten den Verdruſs zu sehen, daſs die Eisenbahnbeamten, welche auch die telegraphische Correspondenz zu besorgen haben, bald zu viel Wasser, bald zu viel Säure nachgossen, bald den Sand ganz austrocknen lieſsen, wodurch in der Correspondenz Unterbrechungen entstanden. Ich dachte deſshalb darüber nach, wie diesen Uebelständen durch eine, wenn auch nicht starke, doch sehr constante Kette abgeholfen werden könne.

Digitized by Google

Zuerst schien mir die Endosmose ein Mittel zu versprechen, ohne heftige chemische Wirkung eine constante Kette hervorzubringen, und als ich in dieser Beziehung verschiedene Salze verglichen hatte, worunter auch der gereinigte Weinstein sich befand, fiel mir ein, daſs dieses Salz, vermöge seiner freien Säure, die bekannte Eigenschaft besitzt, Metalloxyde aufzulösen, folglich die Zink- und Kupferplatten stets rein zu erhalten. Ich brachte daher zuerst in die Zinkzelle der Daniell'schen Kette, statt der verdünnten Schwefelsäure, eine übersättigte Lösung von reiner Weinsteinsäure in Wasser, und bemerkte bald, daſs diese Kette zwar schwächer als die Daniell'sche wirkt, aber vor ihr beträchtliche Vorzüge hinsichtlich der Beständigkeit besitzt. Als ich die Kupfervitriollösung verdünnte, zeigte sich diese Kette noch viel constanter, welches ich dem verminderten Kupferniederschlag auf dem Zinkelement zuschrieb. Dieser Niederschlag ist sehr beträchtlich, besonders wenn die Kette geöffnet ist, und macht häufig auch die Thonzellen bei der Daniell'schen Kette unbrauchbar. Ich schloſs daraus, daſs vielleicht die Kupfervitriollösung in der Kupferzelle ganz entbehrt und durch verdünnte Schwefelsäure ersetzt werden könne. Verschiedene, weniger lohnende Versuche, die ich in dieser Beziehung angestellt, übergehend, theile ich zuerst die Resultate der Beobachtungen mit, die ich im Januar und Februar dieses Jahres an den besseren Ketten obiger Art machte.

Alle diese Ketten bestanden aus einem Trinkglas, 11,5 Centim. hoch, 7,5 Centim. weit, einem Thoncylinder von 13 Centim. Höhe, 4,2 Centim. Durchmesser, einem Cylinder von dünnem Kupferblech, 12 Centim. hoch und 6,5 Centim. im Durchmesser, und einer amalgamirten Zinkplatte 3,5 Centim. breit, 15 Centim. hoch und 0,3 Centim. dick. Die Füllung der Ketten war verschieden.

Bei der *Kette A* enthielt die Kupferzelle, eine aus gleichen Theilen gesättigter Kupfervitriollösung und reinen Wassers zusammengesetzte Mischung; die Zinkzelle eine Lösung von reinem Weinstein (*bitartrate de potasse*) in

Digitized by Google

Wasser und noch einen Eſslöffel voll gereinigten Weinstein. Sie wurde durch einen Galvanometer und einen Argentandraht von 5 Meter Länge und 0,2 Millimeter Dicke geschlossen. Der Widerstand des Galvanometers betrug nur so viel als der von 28 Millim. des obigen Argentandrahtes. Bei *ununterbrochener* Schlieſsung ergab die Beobachtung vom 26. Januar bis zum 9. Februar, also während 14 Tagen folgende Ablenkungen des Galvanometers: 36, 36¼, 36, 37, 38½, 38½, 38¼, 38, 38, 38, 37, 35, 21, 16 Graden.

Ich setzte während dieser Zeit eine Batterie aus sechs solchen Elementen zusammen und schloſs sie am 2. Febr. durch ein ähnliches Galvanometer und 30 Meter obigen Drahtes. Sie gab vom 2. bis 10. Februar folgende Ablenkungen: 63, 65, 66, 67, 68, 68, 68, 68 Grade. Aus Nachlässigkeit wurden die Beobachtungen während meiner Abwesenheit nicht weiter fortgesetzt. Die groſsen Widerstände hatte ich deſshalb eingeschaltet, weil die Ketten für lange Telegraphenlinien bestimmt sind und die obigen Ablenkungen der für die Telegraphen und die Leitung hinreichenden Stromstärke entsprachen. Die anfängliche Zunahme der Stromstärke dieser Kette ist eine Folge davon, daſs die Schwefelsäure in der Kupferzelle sich allmälig in der Zinkzelle verbreitet. Nach meiner Rückkehr stellte ich vom 4. März an, mit einer der obigen gleichen Kette, folgende Beobachtungen bei gleichem Widerstand an. Die Kette war dabei bald geöffnet, bald längere Zeit geschlossen. Die Zeit der Beobachtung ist in der ersten Spalte, die Dauer des Geschlossenseyns der Kette in der zweiten, die beobachtete Ablenkung der Galvanometernadel in der dritten Spalte angegeben. Wenn in der zweiten Spalte 0 steht, so wurde die Beobachtung gemacht, nachdem die Kette eine Zeitlang geöffnet war.

Digitized by Google

Zeit. März.	Schlieſsung während Stunden.	Ablenkung der Nadel.	Zeit. März.	Schlieſsung während Stunden.	Ablenkung der Nadel.
4. 9^{hm}	0	$42\frac{1}{2}$	5. 5^{ha}	0	45
5^{ha}	0	45	6. 7^{hm}	10	$46\frac{1}{2}$
10^{ha}	5	45	7. 10^{hm}	0	$45\frac{1}{2}$
5. 7^{hm}	14	45	2^{ha}	4	$46\frac{1}{2}$
12^{hm}	0	45	5^{ha}	0	$45\frac{3}{4}$
2^{ha}	2	$45\frac{1}{3}$	8. 8^{hm}	15	$46\frac{1}{2}$
5^{ha}	5	$45\frac{1}{2}$			

Die Kette nahm also, nachdem sie durchs Schlieſsen zu ihrem Maximum gekommen war, während der Ruhe wieder etwas ab. Der Grund davon ist in dem obigen Kupferniederschlag auf dem Zink, vielleicht aber auch darin zu suchen, daſs die Endosmose im Zustand der Ruhe geringer ist und daſs darum weniger Schwefelsäure in die Zinkzelle gelangt. Ich schloſs nun diese Kette durch eine Tangentenboussole, wodurch also der Widerstand gegen den frühern verschwindend klein wurde und erhielt am 8. März 11^{hm} 6 Gr., am 21. 8^{hm} also nach 21stündiger Schlieſsung 5 Gr. und um 10^{hm} nach zweistündiger Ruhe wieder 6 Gr. Ablenkung. Nachdem also während 21stündiger Thätigkeit die Kette abgenommen hatte, erhielt sie durch 2stündige Ruhe ihre volle Kraft wieder. Die Endosmose war bei kurzer Schlieſsung viel stärker, als bei langer. Als diese Kette durch längere Dauer der kurzen Schlieſsung abermals geschwächt war, erholte sie sich auch wieder, als ich den Widerstand von 5 Meter einschaltete und zeigte bald am Galvanometer die frühere 46 Grade der Ablenkung. Der Zink hatte bei kurzer Schlieſsung in 24 Stunden um 4,85 Grm., bei langer Schlieſsung um 0,9 Grm. an Gewicht verloren. Die Kupfervitriollösung hatte sich bei diesen Versuchen ganz entfärbt und dieſs bestätigte meine Vermuthung, daſs die Wirkung auch ohne Anwesenheit von Kupferoxyd constant seyn werde. Deſshalb brachte ich in die Kupferzelle gleich groſser Ketten, Schwefelsäure mit verschiedenen Graden der Verdünnung.

Eine solche Kette, die *B* heiſsen mag, scheint mir eine

Digitized by Google

der zweckmäſsigsten Mischungen für den telegraphischen Gebrauch zu enthalten. Die Menge der darin enthaltenen Schwefelsäure entspricht dem Aequivalent der in einer gesättigten Kupfervitriollösung enthaltenen Schwefelsäure; indem ich 5 Raumtheile derselben von 1,82 spec. Gewicht, auf 100 Thl. Wasser nahm. In der Zinkzelle war Weinstein, wie in der Kette *A*. Die Kette *B* zeigte sich aber bei beständiger Schlieſsung nicht so constant als *A*. Sie zeigte nämlich bei der Schlieſsung durch 5 Meter obigen Argentandrahtes und das frühere Galvanometer nach kürzerer oder längerer Thätigkeit folgende Ablenkungen:

Zeit. März.	Schlieſsung während Stunden.	Ablenkung.	Zeit. März.	Schlieſsung während Stunden.	Ablenkung.
9. 10^{hm}	0	42½	11. 5^{ha}	8	46
9. 12^{h}	2	44	9^{ha}	12	37
9^{ha}	0	44	12. 10^{hm}	0	46½
10. 9^{hm}	12	35	13. 7^{hm}	0	46½
1^{ha}	0	46	10^{hm}	3	46
5^{ha}	4	35	14. 8^{hm}	0	47
11. 7^{hm}	0	46½	15. 10^{hm}	0	47
9^{hm}	0	46½	7^{ha}	9	45½
12^{h}	3	45½			-

Bei kurzer Schlieſsung durch die Tangentenbussole war ihre Abnahme ziemlich rasch. Die Ablenkung der Magnetnadel ging in 13 Stunden von 44° auf 3°. Als ich dieselbe Kette nach einiger Ruhe durch die lange Schlieſsung wieder in Thätigkeit setzte, zeigte sie am Galvanometer wie früher 47°, und ging zwar in 23 Stunden auf 30° zurück, erholte sich aber jedesmal nach kurzer Ruhe wieder. Der Zinkverlust betrug in 24 Stunden bei kurzer Schlieſsung 4,9 Grm. bei langer Schlieſsung 0,9 Grm. und in der Ruhe 0,4 Grm. Als ich die Säure einer ähnlichen Kette so stark verdünnte, daſs sie nicht mehr Schwefelsäure enthielt, als die Kette *A*, so daſs also ungefähr 2½ Vol. Schwefelsäure von 1,82 spec. Gewicht auf 100 Vol. Wasser kamen, nahm sie weniger schnell ab, als *B* und vertrug die kurze Schlieſsung besser, war aber natürlich auch schwächer.

Digitized by Google

In einer dritten *Kette C* vertraten die Stelle des Kupferblechs, grobe Coaksstücke, die durch dazwischen liegenden Bleidraht in bessere Verbindung gesetzt wurden. Die Luft in den Coaks wurde unter der Luftpumpe entfernt, nachdem dieselbe Mischung wie bei *B* in die beiden Zellen gegossen war. Bei langer Schlieſsung durch 5 Meter Argentan ergaben sich folgende Beobachtungen.

Zeit. März.	Schlieſsung während Stunden.	Ablenkung.	Zeit. März.	Schlieſsung während Stunden.	Ablenkung.
9. 10hm	0	54	11. 8hm	0	$51\frac{1}{2}$
11hm	0	54	5ha	9	46
2ha	3	53	12. 8hm	24	46
$4\frac{1}{2}$ha	$5\frac{1}{2}$	$51\frac{1}{2}$	13. 8hm	48	46
$9\frac{1}{2}$ha	11	50	14. 8hm	72	46
10. 10hm	20	47			

Diese Kette nahm also durch beständiges Schlieſsen bis zu einem gewissen Grade ab und wurde dann constant. Ich schloſs sie nun durch die Tangentenbussole und bemerkte, daſs sie nach 24 Stunden unter beträchtlicher Wasserstoffentwicklung stark abgenommen hatte. Die Zinkplatte hatte an Gewicht verloren in 24 Stunden in langer Schlieſsung 1,9 Grm., bei kurzer 12 Grm.

Versuche mit andern Zusammensetzungen, wie z. B. aus feingestoſsenen Coaks und Zink und denselben Flüssigkeiten, führten zu keinen günstigen Resultaten. Ebenso wenig erhielt ich durch andere Kalisalze eine so constante Wirkung als durch den Weinstein. Die Weinsteinsäure zeigte einen ziemlich gleichbleibenden Strom, jedoch von kurzer Dauer.

Bei allen oben beschriebenen Ketten findet eine starke Endosmose aus der Zink- in die Kupferzelle statt, die, wie immer, bei kurzer Schlieſsung stärker ist, als bei langer. Um die Flüssigkeit in der Zinkzelle wieder zu ersetzen, ist es darum bequem, ein Glaskölbchen mit Wasser zu füllen, und dieses mit der Oeffnung nach unten in die Zinkzelle zu stellen. Sobald in letzterer die Flüssig-

Digitized by Google

keit sinkt, dringen Luftblasen in das Kölbchen, und verdrängen einen Theil des darin befindlichen Wassers, welches nun zum Ersatz für das durch Verdunstung und Endosmose verlorene dient. Damit die Flüssigkeit in der Zinkzelle stets mit Weinstein gesättigt ist, wird ein kleines Säckchen von Leinwand, in der Form der Geldbeutel, die in der Mitte einen Schlitz haben, auf beiden Seiten mit etwas Weinstein gefüllt, und dann wie ein umgekehrtes Ω so über den Zinkstreifen aufgehängt, daſs die untern Enden sich im Wasser der Zinkzelle befinden. In dieser Form habe ich drei einfache Ketten von der Art *A*, *B*, *C* am 24. März aufgestellt und täglich während 15 bis 30 Minuten durch einen 5 Meter langen Argentandraht schlieſsen und dann beobachten lassen, um zu sehen, welche von ihnen für den Dienst bei Telegraphen die durch Schlieſsung des Stroms in Bewegung gesetzt werden, die geeignetste sey. Die Zellen waren etwas gröſser, als die frühern; aber unter sich ziemlich gleich. Nach der Beobachtung blieb die Kette offen. Die Zinkplatten wurden von Zeit zu Zeit gewogen und ihr Gewicht in Grammen angegeben. Folgende Tabelle enthält die Beobachtungen:

Zeit.	Kette *A*.		Kette *B*.		Kette *C*.	
	Ablenkung.	Zinkgewicht.	Ablenkung.	Zinkgewicht.	Ablenkung.	Zinkgewicht.
März.	Gr.		Gr.		Gr.	
24	45	149,5	44	141,8	47,5	148,7
25	46		46		49	
26	46,5		47		50	
27	46,5		46		50	
28	46,5		46,5		49,5	
29	47	144	47	133,4	49,5	145,3
30	47		47		49	
31	47		47,5		48,5	
April.						
1	47,5		47,5		48	
2	47,5	140,4	47,5	128,2	49,3	141,6
3	47		47,5		49	
4	47		47,5		49	
5	46,5		47,5		49	
6	46,5		47,5		48,5	
7	47	136,8	47,5	121,3	48	136
8	45		47		48	

Digitized by Google

Zeit.	Kette *A.*		Kette *B.*		Kette *C.*	
	Ablenkung.	Zinkgewicht.	Ablenkung.	Zinkgewicht.	Ablenkung.	Zinkgewicht.
April.	Gr.		Gr.		Gr.	
9	44,5		47		47,5	
10	44,5		47		47,5	
11	46,5		47		47	
12	43	131,2	47	111,9	47	131,5
13	41		47		46	
14	39		47		46,5	
15	39		47		46	
16	39		47		46	
17	39	120,9	47	106,2	46	128
18	40		47		45	
19	39		47		45	
20	40		47		44,5	
21	40		47,5		45	
22	38		47,5		45	
23	38,5	118,9	47,5	103,7	46	126
24	34		47		46	
25	30		47		46	
26	28		47		46	
27	27½		47		46	
28	25		47		46	
29	24		47		46	
30	20		47		46	

Man sieht hieraus:

1) daſs die Kette *A*, welche nach den oben mitgetheilten Beobachtungen in geschlossenem Zustand eine sehr constante Wirkung hat, beim abwechselnden Oeffnen und Schlieſsen weniger constant ist, als die beiden übrigen; sich also mehr zu gewissen wissenschaftlichen Zwecken eignet, als zu Telegraphen. Auch wirkt der Kupferniederschlag auf dem Zink und an der Zinkzelle mit der Zeit sehr störend.

2) Daſs die Kette *B* bei abwechselndem Oeffnen und Schlieſsen am constantesten bleibt und während der ganzen Zeit der bisherigen Beobachtung, das heiſst während 38 Tagen, in ihrer Wirkung nicht abgenommen hat. Die Zinkconsumtion beträgt durchschnittlich 1 Gramm für den Tag und es können also leicht Zinkstücke verwendet werden, die ein ganzes Jahr ausdauern. Längere Erfahrungen werden zeigen, nach welcher Frist die Säure erneuert werden muſs. Wahrscheinlich ist dieſs vor 3 bis 4 Monaten

nicht nöthig und kann dann sehr leicht, ohne daſs man die Kette auseinander zu nehmen braucht, geschehen. Die Thonzelle wird bei dieser Kette nicht mit Kupferkrystallen bedeckt, wie bei der vorigen; wohl aber löst sich im Ruhezustand Kupfer auf und schlägt sich im thätigen Zustand an dem Kupferblech wieder nieder. Das Zink wird nicht von Kupfer überzogen.

3) Sieht man aus den obigen Beobachtungen, daſs die Kette *C* weniger constant bei abwechselndem Oeffnen und Schlieſsen ist, als *B*. Ihre Zinkconsumtion ist aber, bei fast gleicher Wirkung, geringer.

Die Ketten *B* und *C* sind also für Telegraphen, die nur während der Correspondenz geschlossen werden und nachher wieder geöffnet sind, ganz vorzüglich geeignet. In dieser Vermuthung habe ich auch schon am 6. März zwei, aus drei Elementen zusammengesetzte Ketten der Art *B* auf der hiesigen Telegraphenlinie in verschlossenen und versiegelten Kästchen, aus denen bloſs die Polardrähte hervorragen, aufgestellt. Sie sind bis heute, also während 56 Tagen, benutzt worden, ohne daſs irgend eine Veränderung, Nachfüllen, oder dergl. vorgenommen werden konnte, und haben ihren Dienst bisjetzt mit ungeschwächter Kraft und gleicher Sicherheit geleistet.

Die Zahl der Elemente, die zu einem Telegraphen nöthig sind, ist bekanntlich abhängig von den Widerständen der zeichengebenden Apparate, den Widerständen der Leitung und den Verlusten durch Isolirung, Gegenströme u. dergl. Der von mir construirte Zeichentelegraph ist eine Combination des Highton'schen Patents, beruhend auf dem Goldblattgalvanoskop von Cummings und des Wheatstone'schen Mechanismus an den in England allgemein verbreiteten Zeichentelegraphen. Dieser Zeichentelegraph ist mit einem Wecker verbunden, dessen Elektromagnet einen Widerstand von 3 Meter des obigen Argentandrahts leistet, während das Goldblatt einen etwas geringern Widerstand veranlaſst. Wenn der Strom durch das Goldblatt geht, ist der Wecker ausgeschlossen. Der Widerstand der

Digitized by Google

Leitung und der übrigen Hindernisse beträgt ungefähr 8 Meter Argentandraht für die 5000 Meter Weges der hiesigen Versuchslinie. Für zwei Telegraphen und diese Entfernung genügen zwei Elemente der Kette *B*, also auf je 7 Meter Widerstand des feinen Argentandrahtes, ein Element. Bei Vergleichung mit einem rotirenden Buchstabentelegraph von Fardely fand ich den Widerstand seiner Elektromagnete, gleich 13 Meter des obigen Argentandrahtes. Für 5000 Meter Weges und einen solchen Telegraph würden drei Elemente der Kette *B* nöthig seyn. Für eine Länge von 10 deutsche Meilen und 5 Telegraphen meiner Construction sind also Batterien von 18 Elementen der Kette *B* nöthig. Für dieselbe Entfernung und 5 Buchstaben Telegraphen mit obigen Widerständen bedürfte man Batterien von 26 bis 27 Elementen. Diese Gröſse der Batterie ist noch nicht lästig; für Entfernungen von 50 und mehr Meilen aber ist sie jedenfalls unbequem und man wird besser thun in solchen Fällen stärkere Ketten, die man öfter erneuern muſs, anzuwenden. Die von Fardely auf mehreren Telegraphenlinien angewandte und von ihm bis jetzt noch geheim gehaltene Kette ist gleichfalls sehr constant und hat sonderbarer Weise fast gleiche elektromotorische Kraft mit der Kette *B*. Sie unterscheidet sich aber dadurch wesentlich von ihr, daſs aus den Thoncylindern derselben ein weiſses Zinksalz in groſser Menge efflorescirt, welches bei der Kette *A*, *B* und *C* nicht der Fall ist.

Seit 10 Tagen habe ich auch an zwei, aus 6 Elementen wie *B* und *C* zusammengesetzten Batterien, die täglich während $\frac{1}{4}$ Stunde geschlossen sind, Beobachtungen über die Ablenkung der Bussole angestellt. Es zeigt sich hinsichtlich der Constanz im Allgemeinen dasselbe Verhältniſs wie bei der Beobachtung der einfachen Ketten *B* und *C*. Die erste Batterie nahm in den ersten 3 Tagen an Kraft zu und ist seitdem constant geblieben, während die zweite noch Schwankungen zeigt.

Um über die elektromotorische Kraft und Stromstärke der obigen Ketten Aufschluſs zu erhalten, habe ich gestern

Digitized by Google

eine, seit 24 Stunden zusammengesetzte *A*-Kette, und die beiden seit 5 Wochen gebrauchten *B* und *C* Ketten mit einer erst vor 4 Stunden zusammengesetzten Daniell'schen Kette *D* verglichen. In letzterer war die Zinkzelle mit einer Mischung von 5 Theilen Schwefelsäure auf 100 Theile Wasser, die Kupferzelle mit gesättigter Kupfervitriollösung gefüllt. Nach den bei verschiedenen Widerständen angestellten Beobachtungen und den ziemlich genau übereinstimmenden Rechnungsresultaten lassen sich die elektromotorischen Kräfte der Ketten *A*, *B*, *C* und *D* durch die Verhältniſszahlen 1000, 927, 938, 1000 die Maxima der Stromstärken aber durch die Zahlen 131, 132, 142, 134 ausdrücken.

Carlsruhe den 1. Mai 1849.

VIII. *Ueber eine neue Varietät von Datolith; von W. Haidinger.*

(Aus dem Märzhefte 1849 d. Sitzungsberichte d. K. Acad. d. Wiss. vom Hrn. Verf. mitgetheilt)

Vor wenigen Tagen erst brachte Hr. Siegmund v. Helmreichen ausgezeichnet schöne Krystalle der in so mannigfacher Beziehung merkwürdigen Species des *Datoliths* nach Wien. Er hatte sie selbst in dem Serpentingebirge bei Toggiana nächst Baccasuola am Dragone im Modenesischen entdeckt, wo er seit einigen Monaten die Untersuchungsarbeiten leitete, welche auf Kosten des Herzogs von Modena begonnen worden waren. Ihm verdanke ich auch die Angabe, daſs sie gröſstentheils auf unregelmäſsig absetzenden Gangklüften, seltner in Drusen, die mit Mandelausfüllungen verglichen werden können, vorkommen, und zwar zunächst in Begleitung von Kalkspath; aber es kommen auch nebst dem Datolith mancherlei Krystalle von

Apophyllit, Chabasit, Prehnit, Quarz und andere Arten vor, die man in ähnlichen Verhältnissen auch anderwärts findet.

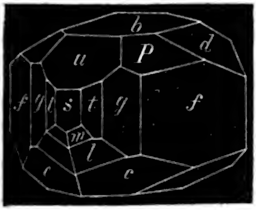
Ausgezeichnet schön ist der Datolith. Man kannte durch Esmarck erst nur die wenig durchscheinenden, blaſs grünlichen Krystalle von Arendal, deren Oberfläche noch dazu gröſstentheils glanzlos ist. Als später die Varietät in den Achatkugeln von Theiſs im Villnösthal bei Klausen in Tyrol entdeckt wurde, vermochte der starke Glanz und der viel bedeutendere Grad von Durchsichtigkeit, nebst der neu aufgefundenen Thatsache, daſs ihre Form nicht dem orthotypen, sondern dem augitischen Krystallsystem angehören, Herrn Lévy, sie unter dem Namen *Humboldtit* als eine eigene neue Species zu beschreiben. Mohs hatte sie längst, schon während seines Aufenthaltes in Gratz, für Datolith erkannt. In Freiburg studirte ich die wundervoll vielflächigen Formen bereits im Jahre 1817, und auf diesen Bestimmungen und Arbeiten beruhten die spätern Angaben in der „Charakteristik" und dem „Grundrisse" von Mohs. Spätere Untersuchungen an den Krystallen von Arendal, von Utön, von den Salisbury-Crags, von Patterson N. I. in Amerika, vom Andreasberg am Harze zeigten überall die dem augitischen Krystallsystem angehörige augitische Form bei blaſsgrüntrüben Farben.

Nun zeigt sich plötzlich in dem neuen Funde der Datolith in seinem schönsten Glanze, weiſs, glattflächig und stark glänzend, dabei so klar wie Eis oder Bergkrystall. Es ist dieſs ohne allen Vergleich die schönste bisher bekannte Varietät der Species, hier zum ersten Male der Aufmerksamkeit der Mineralogen empfohlen; denn in keinem mineralogischen Handbuche, in keiner Abhandlung, selbst nicht in den ausführlichen und wichtigen Mittheilungen von Burat (*Études sur les mines. Théorie des Gites metalliques*) ist irgend eine Nachricht darüber aufzufinden gewesen. Die geologische Karte von Italien von H. de Collegno, enthält nicht einmal die Serpentin- und Gabbro-Vorkommen von Toggiana. Vielleicht ist die Localität Reg-

Digitized by Google

gio von **Breithaupt** (Vollst. Handb. II. S. 306 ohne nähere Angaben) mit diesen in naher Verbindung.

In den Formen zeigt sich viel Uebereinstimmendes mit den Datolithen aus dem Theiſser Mandelstein, so wie er insbesondere in **Mohs's** Grundriſs, nach meinen Beobachtungen, sich beschrieben und abgebildet findet. Ich kann hier nicht beabsichtigen die mannigfaltigen Formen ausführlich abzuhandeln, welche ich damals aufzeichnete noch auch die von mehreren andern Fundorten, von welchen ich später Notizen gesammelt habe. Die beiliegende Figur zeigt die ausgezeichnetsten Krystalle der neuen Datolithvarietät von Toggiana. Ihre Formenverhältnisse sind durch folgende Bezeichnungsformeln ausgedrückt:



$$\underset{b}{o} . \underset{d}{\bar{D}} . \underset{P}{A\backslash 2} . \underset{a}{2\breve{H}\backslash 2} . — \underset{e}{2\breve{A}2\backslash 2} . — \underset{l}{4\breve{A}4\backslash 2} . — \underset{m}{5\breve{A}5\backslash 2} . \underset{f}{\infty A} .$$

$$\underset{g}{\infty\breve{A}2} . \underset{t}{\infty\breve{A}3} . \underset{s}{\infty\breve{H}} .$$

Die Fläche *b* stellt die Basis der Krystallreihe vor; sie ist nach **Lévy** unter 91° 41′ 30″ gegen die Querfläche *s* geneigt, so daſs die Fläche *a* die stumpferen Ecken zwischen der Endfläche und den Seitenflächen der Prismen *g* und *g* oder *f* und *f* hinwegnimmt. Die Flächen *P* sind als Grundgestalt der Reihe, nämlich als das Haupt-Augitoid angenommen, woraus sich alle übrigen Verhältnisse auf das Einfachste darstellen. Herr v. **Hauer** hat auf meine Bitte sämmtliche Winkel eines schön gebildeten Krystalls von einem halben Zoll Durchmesser revidirt, doch ging vorläufig der Zweck der Untersuchung nicht weiter als dahin, die noch nicht genau bestimmten Flächen kennen zu lernen. Die Flächen des Augitoides — $5\breve{A}5\backslash 2$ oder *m* wurden erst durch diese Messung sicher bestimmt. Die Abmessungen folgen nicht aus der Lage von parallelen Combinationskanten, und wurden früher nur als mit den Abmessungen von — $5\breve{A}5\backslash 2$ übereinstimmend angenommen.

Digitized by Google

Das Prisma $\infty \breve{A}3$ oder *t* ist erst an diesem Krystall neu beobachtet und durch die Messung bestimmt. Manche Fragen über die genauen Abmessungen werden sich erst beantworten lassen, wenn die Arbeiten fortgesetzt und über eine gröſsere Anzahl von Krystallen ausgedehnt werden.

Es wird dann gewiſs auch gelingen, in optischer Beziehung werthvolle Daten zu erhalten, da sich gröſsere Krystalle zu schönen Platten schleifen lassen werden, an welchen man die Lage der Axen aufsuchen kann. Einstweilen untersuchte ich den Charakter derjenigen optischen Axenlinie, welche die Mitte der Kanten *A* und *A'* mit einander verbindet.

Wenn man die beiden Flächen *f*, *f* als brechendes Prisma benutzt und eine Kerzenflamme durch sie hindurch betrachtet, so ist das weniger abgelenkte Bild in der Richtung der Kante *A*, das mehr abgelenkte Bild in der Richtung senkrecht auf diese Kante polarisirt. Bekanntlich kann man die Lage der Polarisationsebene leicht durch eine Turmalinplatte hindurch erkennen, welche man zwischen das brechende Prisma und das Auge bringt. Ein ganz gleiches Resultat erhält man, wenn ein Kerzenlicht durch die Flächen *dd* über dieselbe Kante hinüber betrachtet wird. Das weniger abgelenkte Bild ist parallel der Kante *dd*, das mehr abgelenkte Bild senkrecht auf diese Kante polarisirt. Gerade das Entgegensetzte findet statt, wenn man statt des Datolithkrystalls einen Quarzkrystall zur Prüfung des Charakters seiner optischen Axe auf dieselbe Art untersucht, und dabei zwei der gegen die Axe gleich geneigten Flächen (also *P* und *z*) als brechendes Prisma anwendet. Dann ist das parallel der brechenden Kanten polarisirte Bild das mehr abgelenkte, und das senkrecht darauf polarisirte ist das weniger abgelenkte. Der Charakter der optischen Axe des Quarzes ist aber *positiv* oder *attractiv*. Der Charakter der Linie, welche die Lage der augitischen Queraxe am Datolith hat, ist also *negativ* oder *repulsiv*.

Die Borsäure als Bestandtheil der Mischung von Mine-
ist keineswegs selten. Kein Turmalin ist in neue-

rer Zeit analysirt worden, der sie nicht enthielte, sibirische Varietäten nach Hermann sogar bis zu nahe an 12 Procent. Auch der seltnere Axinit enthält Borsäure. Die Species jedoch, welche in gröſserer Menge, 20 Proc. und darüber an Borsäure enthalten, sind bisher nur auf wenige Fundorte beschränkt, und diese in Europa nach der mineralogischen Topographie so eigenthümlich vertheilt, daſs sie, veranlaſst durch diesen neuen Fund, wohl hervorgehoben zu werden verdienen.

Reihen wir die bekannten Fundorte, von dem südlichsten beginnend, aneinander, so entsteht folgendes Verzeichniſs:

	Breite.	Länge [1]).
Vulcano, Insel, Borsäure, Sassolin . .	38°25′	32°40′
Monte Catini, Toscana, nach v. Helmreichen Datolith	43°24′	28°22′
Sasso, Borsäure, Sassolin	44° 8′	29° 0′
Toggiana, Datolith	44°16′	28°16′
Theiſs bei Klausen, Tyrol, Datolith .	46°40′	29°15′
Sonthofen, Bayern, Datolith	47°32′	27°54′
Wolfstein (Niederkirchen) Rheinbayern, Datolith	49°40′	25°17′
Andreasberg, Harz, Datolith	51°42′	28°20′
Staſsfurt, Preuſsen, dichter Boracit . .	51°51′	29°16′
Lüneburg, Boracit	53°15′	28° 5′
Segeberg, Holstein, Boracit	53°56′	27°57′
Arendal, Norwegen, Datolith . . .	58°30′	26°30′

Es ist nicht ohne Interesse, die Fundorte auf einer Karte aufzusuchen und durch gerade Linien mit einander zu verbinden. Auf eine Länge von 300 geographischen Meilen ist die Breite des Striches, auf dem sie vorkommen, mit Ausschluſs von Vulcano, nicht gröſser als 35 Meilen, und für die gröſsere östliche Abweichung von Vulcano liegt wohl in dem tief eindringenden Einfluſs der Linie zwischen dem Vesuv und Aetna ein hinreichender Grund.

1) Da es sich nicht um genaue geographische Bestimmungen handelte, so entnahm ich die Angaben nur schätzungsweise aus den Karten.

Digitized by Google

Auſser den oben angeführten sind nur noch zwei Localitäten von Datolith in Europa bekannt geworden, von Salisburycrag bei Edinburg (55°56′ Br. 14°25′ L.) und Utön (58°50′ Br. 36°0′ L.); sie würden ungefähr eine Querlinie bilden, welche durch den nördlichsten der verzeichneten Punkte hindurchgeht.

Es wäre wohl voreilig, diese ersten vorläufigen Wahrnehmungen gleich dazu benutzen zu wollen, um Hypothesen über die Ursache der Erscheinung abzuleiten, so lange man noch so wenig die Zustände des Fortschrittes der Metamorphose in den einzelnen Gebirgsschichten verfolgt hat. So viel ist wohl unläugbar, daſs an den gegenwärtigen Fundorten der wenigen borsäurehaltigen Species, jene Säure in bedeutender Menge in der Gebirgsfeuchtigkeit, welche die Gesteine durchdrang, vorhanden gewesen seyn muſs, denn man kann wohl annehmen, daſs die Grundstoffe sich in steter Bewegung in der nur im Ganzen starren Erdrinde befinden, während es Allem, was uns bisjetzt bekannt ist, widersprechen würde, wenn man behaupten wollte, die Mineralspecies, wie wir sie jetzt in groſsen oder kleinen Krystallen, auf Gängen oder in der Masse des Gesteins antreffen, wären immer von allem Anfange so neben einander hingestellt gewesen.

Aber es läſst sich noch eine weitere Bemerkung über die Art des Vorkommens machen. Utön und Arendal liefern den Datolith aus Magneteisensteinlagern im Gneiſs. Gegen Südwest vorschreitend kommen dann die Boracite von Segeberg, Lüneburg, Staſsfurt in dem Steinsalzgebirge von Norddeutschland. Auf Klüften in Grünstein und in den Blasenräumen von Mandelsteinen findet sich Datolith bei Edinburg, am Harz — hier auch in den Erzgängen in Thonschiefer, — zu Niederkirchen, Sonthofen, Theiſs bei Klausen. Die modenesischen und toscanischen Datolithe finden sich in dem der Tertiärzeit angehörigen Serpentin, endlich sind die Borsäureabsätze durch Sublimation von Sasso und von Vulcano Bildungsvorgänge der neuesten, der gegenwärtigen Zeit. Auch hier ist ein Fortschreiten im geologischen

Digitized by Google

schen Alter nach der geographischen Lage nicht zu verkennen, wenn auch nur vorerst ganz im Allgemeinen angedeutet, wobei man vorzüglich nicht übersehen muſs, daſs die Bildung der Borate erst in späte Perioden nach dem ursprünglichen Absatz derjenigen Gesteinschichten fällt, in welchen sie nun angetroffen werden.

Nur ein einziger Datolithfundort in Europa liegt auſserhalb der vorerwähnten Systeme, nämlich der des Haytorits — der Pseudomorphosen von Quarz nach Datolith — von Devonshire.

Die Datolithfundorte in den Vereinigten Staaten von Nord-Amerika liegen sämmtlich in der Nähe von New-York, vorzüglich in dem Staate New-Jersey, New-York und Connecticut.

Indem ich die vorhergehenden wenigen Thatsachen der hochverehrten Classe vorzulegen wage, muſs ich nur noch den Wunsch aussprechen, daſs es dem Forschungseifer rüstiger Sammler gelingen möge, neue Fundorte der genannten borsäurereichen Mineralspecies aufzudecken, sey es in dem Verlaufe und in der Fortsetzung der nordsüdlichen Hauptlinie, wo man sie wohl an mehreren Orten anzutreffen erwarten dürfte, sey es von derselben entfernt. Auch wäre es wünschenswerth dem Gehalte der Quellen in dieser Beziehung eine besondere Aufmerksamkeit zuzuwenden. Eigentlich ist bisher die Borsäure, sowohl in Vulcano, als in den toscanischen Soffioni nur als Absatz aus Gasquellen bekannt: in die wässerige Lösung der Lagoni kommt sie erst durch Absatz oder Aufnahme aus denselben; aber sie muſs doch später wieder von den atmosphärischen Niederschlägen mit hinweggeführt werden, und geht dann entweder weiter in den groſsen Kreislauf der Gewässer ein, oder dringt tiefer zur Bildung neuer Gebirgsfeuchtigkeit in die Erdrinde ein.

Digitized by Google

IX. *Ueber eine nach Gypskrystallen gebildete Pseudomorphose von Brauneisenstein; von Wilhelm Haidinger.*

(Aus Heft I. Jahrg. 1849 d. Sitzungsberichte der K. Acad. der Wiss; vom Hrn. Verf. mitgetheilt.

Hrn. Professor Tunner in Vordenberg verdanke ich die lehrreiche Stufe, auf welche sich die gegenwärtige Mittheilung bezieht. Ein Vorkommen dieser Art ist bisher noch nicht beschrieben worden, selbst nicht in den so reichen Sammelwerken von Blum [1]) und Landgrebe [2]). Es ist vorzüglich auch der Beachtung werth, weil es die Beziehungen zwischen einem Salzhydrat, dem gewässerten schwefelsauren Kalk oder Gyps, und einem Oxydhydrat, dem des Eisens oder dem Brauneisenstein ausdrückt, also in der groſsen Reihe der Pseudomorphosen nahe an einem der Endpunkte steht, und zwar an demjenigen, der sich noch unmittelbar an die Verhältnisse und Zustände anschlieſst, die wir in unseren Laboratorien zu beobachten gewohnt sind.

Es muſste höchst wichtig seyn zu wissen, unter welchen natürlichen Verhältnissen sich die Stufe gefunden hatte, und auch hierin, glücklicher als der Mineraloge und Geologe bei dem Vorkommen so mancher anderen Pseudomorphosen ist, konnte mir Hr. Professor Tunner die nachfolgende ausführlichere Notiz mittheilen:

„Die übersandte Stufe mit den Afterkrystallen, Brauneisenstein nach Gyps, ist aus dem alten Bergwerke zu Zeyring bei Judenburg genommen, und zwar aus der Mündung einer weiten offenen Gangkluft in einer alten Zeche. Bekanntlich bauten die Alten dort auf Silbererze, anscheinend in Bleiglanz, Kiesen und Fahlerz bestehend, von letzterem aber nur wenig. Seit mehr als fünfhundert Jahren ist die-

1) Die Pseudomorphosen des Mineralreichs und Nachtrag zu den Ps. d. M.
2) Die Pseudomorphosen im Mineralreiche u. s. w.

ſer alte Bau jedoch, durch plötzliche Erträukung geſperrt, ganz darnieder gelegen, bis im vorigen Jahrhunderte endlich wieder in den obern, von den Silbererzen bereits ausgebauten Zechen und Oertern, auf Eiſenſteine zu bauen begonnen wurde und noch fortwährend in dieſen alten Räumen mit gutem Erfolg gebaut wird, indem Rohwand und Spatheiſenſtein, groſsen Theils in Brauneiſenſtein umgewandelt, die Gangart der Silbererze bildend, den Alten kein Gegenſtand des Abbaues war. Das Gebirge, in dem ſich dieſer Bergbau befindet, gehört den obern Gliedern der Urſchiefer-Formation an, die daſelbſt mächtige Kalklager enthält, in denen die ſtets ſehr ſteil einfallenden, vorzugsweiſe nach Mitternacht ſtreichenden Gänge, beſonders edel ſich verhielten. Mehr oder weniger weit offene Gangſpalten, mit rauhen, ſehr unregelmäſsig ausgefreſſenen Wänden, ſind dort eine ſehr häufige Erſcheinung. Als ſpätere Bildungen findet man, auſser Ocker und Brauneiſenſtein, noch Weiſsbleierz, Malachit, Kalkſinter und Gyps, deren Bildung an geeigneten Stellen wohl auch jetzt noch ununterbrochen fortwährt. Der ungehinderte Zutritt des atmoſphäriſchen Sauerſtoffes und des Kohlenſäure haltenden Waſſers geht aus allem dem mit voller Gewiſsheit hervor. Neu und intereſſant bei dem fraglichen Vorgange iſt mir nur der vollkommene Austauſch in den Beſtandtheilen zwiſchen ſchwefelſaurer Kalkerde und Eiſenoxydhydrat, wie ihn die vorliegende Stufe nachweiſt. Bei der groſsen Verbreitung der Gyps- und Brauneiſenſteinlager, beſonders in den jüngeren Gebirgen, kann dieſer neue Schlüſſel vielleicht Aufſchlüſſe zur Einſicht in manche räthſelhafte Bildung gewähren."

Die Stufe, welche gegenwärtig als ein werthvolles Geſchenk Tunner's in dem k. k. montaniſtiſchen Muſeo aufgeſtellt iſt, zeigt nun bei näherer Betrachtung folgende Beſchaffenheit.

Unverkennbar tritt vor Allem, mit der gewöhnlichen braunen Farbe des Brauneiſenſteines, die wohlbekannte Geſtalt der Gypskryſtalle ins Auge. Es ſind die gewöhn-

6 *

lichen trapezoidischen Tafeln, oder mit der Ebene der Abweichung, der der vollkommenen Theilbarkeit vertical gestellt, die sechsseitigen Prismen $\infty A . \infty \bar{D}$ mit zwei Kanten von 111° 14′; und dem unter 114° 24′ und 65° 36′ geneigten Flächenpaare des Augitoides $A \backslash 2$ von 143° 28′ (Haüy's *Chaux sulfatée trapézienne*). Sie sind bis einen Zoll lang und etwa halb so breit und dick. Aber es ist auch die letzte Spur der ursprünglichen Masse von schwefelsaurem Kalk verschwunden. Die Form der ehemaligen Gypskrystalle erscheint nicht scharfkantig, sondern wie mit einem wenn auch dünnen Ueberzug bekleidet, so daſs die Flächen noch Ebenheit und spiegelnden Glanz zeigen, während die Kanten abgerundet sind. Im Innern zeigen sie, entzwei gebrochen, zellige leere Räume, von glatten Flächen umschlossen, welche die Abdrücke der ursprünglichen Krystall-Oberflächen und der den Theilungsflächen parallelen Sprünge sind. Die ursprünglichen Gypskrystalle waren in Drusen hin und wieder zusammengehäuft; in den Vertiefungen zwischen den Krystallen und an die Oberfläche derselben anschlieſsend, erscheinen concave glänzende Ueberrindungen von Brauneisenstein, welche in ihrem äuſseren Ansehen an die bekannten glänzenden Absätze von dünnen Lagen von Eisenoxydhydrat erinnern, wie sie sich aus eisenhaltigen, der Luft ausgesetzten Wassern nach und nach niederschlagen. Der Brauneisenstein selbst ist ganz dicht im Bruche, ohne Glaskopfstructur; der Strich licht und rein gelblichbraun. An der Oberfläche der Pseudomorphosen ist hin und wieder weiſser, halbdurchsichtiger Kalkspath abgesetzt in unregelmäſsig verwachsenen Individuen von zwei bis drei Linien Durchmesser, vorwaltend die stark nach der kurzen Diagonale gestreiften Flächen des flachen Rhomboëders $\frac{1}{2}$ R., das durch Abstumpfung der Kanten aus dem Grundrhomboëder entsteht. Die Bergart, auf welcher die Brauneisenstein-Pseudomorphosen aufsitzen, zum Theil ein inniges Gemenge von Kalkspath mit pulverigem ockergelben Eisenoxydhydrat, dieses Gemenge in Lagen aufeinander folgend, die zum Theil wie aufgetrie-

Digitized by Google

ben von einander abstehen. Eine Art von lagenförmiger Parallelstructur geht durch das ganze Stück hindurch. In dem mit Eisenoxyd gemengten Kalkspath und in dem Eisenocker selbst sind um und um ausgebildete Blättchen von weiſsem zweiaxigem Glimmer eingeschlossen.

Um sich eine Theorie der Bildung aus den beobachteten Gegebenen ableiten zu können, ist es nothwendig die einzelnen Bestandtheile der Species zu kennen, die man entweder jetzt noch vor sich hat, oder deren früheres Daseyn man unmittelbar erkennt, nämlich Kalk, Eisen, Schwefel, Kohle, Oxygen, Hydrogen, in den Combinationen von Kohlensäure, Schwefelsäure, Eisenoxyd-Hydrat, Kalkerde.

Der gegenwärtige Zustand zeigt insbesondere zu oberst kohlensauren Kalk, darunter Eisenoxydhydrat, dieses selbst wieder aufliegend auf einem Gemenge von Eisenoxydhydrat mit kohlensaurem Kalk in lagenförmiger Anordnung.

Ein früherer Zustand hatte eine gröſsere Menge von Kalk verbunden mit Schwefelsäure.

Schlieſsen wir noch um einen Zustand zurück, nach einer Analogie, die man freilich überhaupt so häufig antrifft, daſs man sie ohne Weiteres anzunehmen berechtigt wäre, die aber hier durch die Beobachtung in der Natur nachgewiesen wird.

Das Erzvorkommen von Zeyring bestand nach Tunner's obiger Mittheilung aus Bleiglanz, Kiesen und Fahlerz in Spatheisenstein und Rohwand, daſs heiſst, aus der so gewöhnlichen Verbindung von Schwefelmetallen mit kohlensauren Basen, die man im Schiefergebirge auch in den Alpen so häufig antrifft. Die Alten lieſsen die kohlensauren Verbindungen gröſstentheils zurück, und man baut jetzt auf Brauneisenstein, der also nachweisbar aus der Verwitterung des Spatheisensteins entstanden ist. Was im Allmeinen bewiesen ist, muſs auch auf jedes einzelne Stück sich beziehen, welches man dort findet.

Ohne Zweifel ist daher der erste Zustand, wenigstens der von dem man hier in der Erklärung ausgehen muſs, der eines Gemenges von Schwefelkies, Spatheisenstein und

Digitized by Google

Kalkstein. Es können füglich andere Schwefelmetalle so wie der Ankerit weggelassen werden, da die ersteren, deren früheres Daseyn zugleich durch den Malachit und das Weiſsbleierz bewiesen wird, in der Stufe nicht mehr erscheinen und die Bestandtheile des letztern in den andern beiden kohlensauren Species enthalten sind.

Wenn der Schwefelkies FeS_2 dergestalt in dem Vorgange der Anogenie verwittert, das Eisenvitriol $FeO + SO_3 + 6H_2O$ entsteht, so bleibt noch ein Antheil Schwefel übrig, der selbst ebenfalls in Schwefelsäure verwandelt und mit Kalkerde gesättigt $CaO + SO_3 + 2H_2O$ oder Gyps zu bilden im Stande ist. Dieſs ist der erste Abschnitt der Veränderung. Eisenvitriol wird hinweggeführt, Gyps krystallisirt in klaren weiſsen Individuen.

Wir haben oft Gelegenheit den Vorgang zu beobachten, wie aus dem Eisenvitriol durch fortgesetzte Anogenie erst schwefelsaures Eisenoxyd gebildet wird, und wie sich sodann Oxydhydrat absetzt, denn die Sättigungsgrade von Oxydul und Oxyd mit Schwefelsäure sind verschieden, und während die ganze Säure mit einem Theile des Oxydes fortgeht, bleibt ein anderer Theil als Oxydhydrat $2Fe_2O_3 + 3H_2O$ (Limonit, Brauneisenstein u. s. w.) und $Fe_2O_3 + H_2O$ (Göthit, Nadeleisenerz), das heiſst mit den Mischungsverhältnissen des Brauneisensteins zurück. In manchen Fällen bildet sich auch wohl erst eine Zwischenstufe, der Vitriolocher von Berzelius ($Fe_2O_3 + SO_3 + 6H_2O$) wie in Fahlun; ferner stehen auch gewiſs häufig die basischen Eisenoxydsalze, zum Theil in zusammengesetzteren Verbindungen, wie die mannigfaltigen Eisensinter und ähnliche Verbindungen zwischen den äuſsersten Sättigungszuständen.

Der Absatz von Brauneisenstein an der Oberfläche der Gypskrystalle erscheint daher als ein zweiter Abschnitt des anogenen Fortschrittes. Aber der Gyps selbst ist in Wasser löslich. Führte der Strom der Gebirgsfeuchtigkeit nicht immer neue gesättigte Gypslösungen hinzu, so muſsten die Krystalle desselben nach und nach aufgelöst und hinweg-

Digitized by Google

geführt werden, während sich eben in der mehr wäſsrigen Auflösung die Oxydation des Eisenvitriols immer vollständiger entwickelte.

Die Verwandlung des Schwefelkieses, erst rascher, nimmt in dieser zweiten Periode schon an Schnelligkeit ab. In einer dritten tritt Ruhe ein, die Kohlensäure gewinnt die Oberhand, es bildet sich ein Ueberzug von kohlensaurem Kalk, den beobachteten Kalkspathkrystallen; aber es ist dieſs augenscheinlich nicht eine weitere Fortsetzung eines anogenen Vorgangs, sondern es ist ein gegenüber der Bildung von Eisenoxydhydrat unläugbar katogener Fortschritt, der nach jener ersten Periode und ihrer Fortsetzung als Ausgleichung wieder eintrat.

Wir haben also hier deutlich drei Perioden:

1. Bildung von Gypskrystallen, anogen durch Oxydation von Schwefelkies und Auflösung von Kalkspath;

2. Ablagerung von Brauneisenstein; anogen aus der Oxydation des Eisenvitriols; Zerstörung des Gypses;

3. Bildung von Kalkspathkrystallen, katogen.

Die Eröffnung der Räume durch den Bergbau, störte den Zustand des elektrochemischen Gleichgewichts im Innern des Gebirges. Nach der eingetretenen in elektronegativer Richtung wirkenden Veränderung stellte sich der allgemeine elektropositive oder katogene Fortschritt in dem Absatz des Kalkspathes wieder ein.

Man sieht aus der vorhergehenden Erörterung wohl deutlich, wie viele Haltpunkte schon die allgemeine Kenntniſs des Vorkommens, mit einem ziemlich groſsen Stücke des Minerals verglichen, es miſst etwa 7 Zoll in der Länge, bei 5 Zoll Breite und 3 Zoll Dicke, den Schlüssen zur Erklärung der Erscheinung darbot. Manches dürfte noch anschaulich geworden seyn, hätte man die Lage des Stückes in der Höhlung, worin man es fand, die Beschaffenheit derselben an verschiedenen Punkten, den Zustand und die Zusammensetzung des Nebengesteins und so weiter gekannt, aber man wird Daten dieser Art erst erhalten, wenn man die wissenschaftlichen Resultate nicht nur nebenher ausbeu-

Digitized by Google

ten muſs, sondern wenn sie einer viel allgemeineren Aufmerksamkeit gewürdigt werden, als dieſs jetzt noch zu häufig geschieht.

X. *Ueber ein neues Vorkommen von Kupferkies aus dem Salzberge von Hall in Tyrol; von W. Haidinger.*

(Aus Heft III. der Sitzungsberichte der K. Acad. d. Wiss.; vom Hrn. Verf. mitgetheilt).

Die Belegstücke zu dieser gegenwärtigen Mittheilung sind so eben erst von Hrn. Schichtmeister M. V. Lipold an Hrn. v. Hauer für das k. k. montanistische Museum eingesandt worden, mit dem Bemerken, daſs dieses Vorkommen in den Klüften im Thon zugleich mit Steinsalz und „gleichsam das eine das andere ersetzend" ein groſses geologisches Interesse darbiete, und dort noch niemals wahrgenommen worden sey.

Die Erscheinung hat auch in der That viel Auffallendes. Die Grundmasse ist der schon ziemlich feste dunkelgraue Salzthon des Haselgebirges, festere Bruchstücke in einer weichen Masse eingeschlossen. In derselben ist rothes Steinsalz eingewachsen, und zwar in den schon öfters beschriebenen Gestalten, ursprünglich Würfel, aber von den Seiten her zusammengepreſst, so daſs im Querbruche nur ein kleineres Rechteck erscheint, das von vier Strahlen umgeben ist, die sich an die Ecken anschlieſsen und die frühere Ausdehnung des Krystalles bezeichnen. Die Würfel sind auch noch in einer Richtung etwas zusammengedrückt, die senkrecht auf einer ziemlich deutlich wahrnehmbaren beginnenden Schieferung steht, sie mögen was immer für eine Lage in Bezug auf ihre Krystallaxen haben; einige sind daher zwischen den Flächen, andere zwischen den Kan-

Digitized by Google

ten zusammengedrückt. Auſserdem findet sich noch rothgefärbtes Salz mit körniger Structur in *linsenförmigen* Parthien, in der Richtung jener Schieferung, nicht als eigentliche zusammenhängende Lagen, doch sind sie bei einer Dicke einer Linie oft mehr als einen Zoll lang. An das Vorkommen des rothen Salzes schlieſst nun das der anderen Species an. Schon wenn man aus den würflichen, von Salz erfüllten Räumen dieses Salz durch Auflösung entfernt, so erscheint der innere Raum ganz überdeckt mit einer Rinde von kleinen weiſsen Krystallen, an welchen zum Theil die aus zwei senkrecht aufeinander stehenden Prismen bestehende Combinationsform des Cölestins deutlich erscheint, doch war sie für eine ganz genaue Bestimmung gar zu klein. Auch die chemischen Reactionen, durch Hrn. v. Morlot geprüft, zeigten übrigens das Vorhandenseyn des schwefelsauren Strontians. Hin und wieder erscheint auch Anhydrit, besonders an einigen Stellen in jenen linsenförmigen Parthien, und zwar in verhältniſsmäſsig gröſseren, vollkommen theilbaren Individuen. Ferner, und dieſs ist das Auffallendste, erscheint Kupferkies, theils für sich kleine linsenförmige Parthien, ähnlich denen des rothen Salzes und in derselben der Schieferung entsprechenden Lage bildend, theils innerhalb der gröſseren linsenförmigen Parthien des rothen Salzes, und gewissermaſsen als Stellvertreter eines Theiles derselben. Der Kupferkies ist überall vollkommen krystallinisch, glänzend mit muschligem Bruche, selbst die Zwillingskrystallisation kann man an der in geraden Linien scharf abgeschnittenen Lage der deutlichen Theilungsflächen erkennen. In einigen der rothen Steinsalzkrystalle sind kleine Krystalle von Kupferkies eingewachsen. Endlich kommt auch noch an den Stücken weiſses faseriges Steinsalz in dünnen gangartigen Platten in dem dunkelgrauen Thonmergel vor, und in gröſseren weiſsen Parthien in den weicheren Massen des Haselgebirges.

Es läſst sich nun aus den Beobachtungen eine Reihe von aufeinander folgenden Zuständen ableiten, die in Be-

Digitized by Google

zug auf Art der Ablagerung, Temperatur und Druck gewiſs viele Beachtung verdienen.

1. Thoniger Schlamm, in einer sehr concentrirten Salzlösung. Würfel von rothem Salze bilden sich innerhalb des Schlammes.

Das Salz ist roth, eisenhaltig. Bei der gewöhnlichen Temperatur und Pressung krystallisirt weiſses Salz. Man kann daher wohl voraussetzen, daſs während der Bildung der Krystalle eine etwas höhere Temperatur statt fand, und zwar zwischen der gewöhnlichen und der Siedhitze, folgend auf eine noch höhere, welcher die Masse früher ausgesetzt war.

2. Bei fortdauernder Ruhe vermehrter Druck. Mit dem zu Thonmergel erhärtenden Thone werden auch die eingewachsenen Salzwürfel zusammengedrückt. Der Thonmergel nimmt einen Beginn von Schieferung an. Aber während die Masse zusammengedrückt wird, geschieht dieſs nicht ganz gleichförmig. Die Bewegung der Gebirgsfeuchtigkeit auf den Structurflächen bringt einen Absatz von gleichfalls rothem Salze in den der Schieferung folgenden linsenförmigen Parthien hervor.

Im Fortgange wird ein Theil des Salzes aufgelöst, und in der Gebirgsfeuchtigkeit weggeführt; dagegen krystallisirt Cölestin in ganz kleinen Individuen im Innern der Salzkrystallräume, und Anhydrit ebenfalls an der Stelle des Salzes, vorzüglich in den Räumen der linsenförmigen Parthien. Gegen das Ende der Periode fällt der Absatz des Kupferkieses, und zwar an der Stelle, die augenscheinlich früher von Salz erfüllt war, sowohl in kleinen Krystallen im Innern der Salzwürfel, als auch in den linsenförmigen Räumen, theils gerade in dem mittleren Theile derselben, theils in von dem Salze abgesonderten Linsen und unregelmäſsigen platten Lagen. Der hochkrystallinische Zustand des Kupferkieses sowohl, als des Anhydrits und Cölestins beweisen eine fortgesetzte Periode ruhigen Fortschrittes.

3. Die früher zusammenhängenden Massen des verhär-

Digitized by Google

tenden Thones werden zerbrochen und durch die weicheren Theile, voll kleinerer Bruchstücke, die meisten an den Kanten abgerundet, wieder breccienartig zusammen verkittet. Es bildet sich das Haselgebirg. Salz setzt sich in gröſsern und kleinern Massen ab, aber nicht mehr rothes und körnig zusammengesetzt, sondern weiſses, körnig in den gröſseren Räumen, fasrig in den Sprüngen und Klüften, welche die dunkelgraue Masse des verhärtenden Salzthones durchsetzen. Die weiſsen Salzgänge treffen an manchen Orten die Linsen von rothem Salze und Kupferkies ohne durch sie hindurch zu gehen; man darf daraus schlieſsen, daſs die in einer etwas höheren Temperatur bereits ziemlich entwässerte Masse in einer darauf folgenden niedrigeren Temperatur bei fortdauernder Entwässerung sich mehr zusammenzog, als die bereits wasserlose linsenförmige Parthie von Salz und Kupferkies.

Die Salzkrystallisation in der Breccienbildung der dritten Periode ist gewiſs anogen in Vergleich mit den beiden ersten, die einen katogenen Charakter zeigen. Aber man kann eine solche Breccienbildung sehr weit zurück verfolgen, und erhält dadurch Veranlassung eruptive Zustände so weit in der Geschichte der Salzgebilde zurück anzunehmen, daſs am Ende selbst für den ersten der oben angeführten Zustände, den salzhaltigen Thonschlamm, keine andere wahrscheinliche Bildung übrig bleibt, als eine eruptive. Mit dieser stimmt so Vieles überein, das man an den vorliegenden und so vielen anderen Stücken in der Natur beobachtet, und das auch allerdings sehr allgemein angenommen wird. Hieher gehört unter andern das so auffallende Verhältniſs der gekrümmten Theilungsflächen groſsblätteriger Salzmassen, während sich in der ganzen langen Reihe der Bildungen eine zusammenhängende Folge von Handstücken aufweisen läſst, die von körnigem dunkelrothen Salz beginnend durch alle Zwischentöne bis in das weiſse fasrige Gangsalz reichen. Eine kürzlich an das k. k. montanistische Museum gelangte Sendung von Hallstatt enthält diese sämmtlichen Varietäten, und verdient mit Ver-

Digitized by Google

gleichung anderer Vorkommen ausführlich in dieser Hinsicht noch weiter studirt zu werden.

So auffallend indessen auch auf den ersten Blick das Vorkommen des Kupferkieses im Salzthon mit Steinsalz ist, so ist doch nicht nur das Vorkommen einer andern Schwefelverbindung, des gewöhnlichen Schwefelkieses häufig, sondern, wie oben bemerkt wurde, auch Kupferkies schon in Aussee mit Anhydrit in Steinsalz eingewachsen gefunden. Ich erwähnte des Vorkommens in dem Handbuche der bestimmenden Mineralogie S. 137. Es sind die Sphenoide mit Axenkanten von 71° 20′ und Seitenkanten von 70° 7′. Sie wurden im k. k. montanistischen Museum aufgefunden, als man eine groſse Stufe von röthlichem Salz mit eingewachsenen Anhydritkrystallen in Wasser legte, um die letzteren aus der umgebenden Masse heraus zu bringen. Der Vorgang des Absatzes beruht auf der Verschiedenheit des Gehaltes an festen Stoffen von verschiedenen Strömen der Gebirgsfeuchtigkeit. Eisen- und Kupfersalze in der einen, etwa Chlorverbindungen derselben, in ganz kleiner Menge enthalten, werden allmälig zerlegt durch andere, die etwa Schwefelnatrium oder andere ähnliche Verbindundungen mit sich führen, gelöst vielleicht in Strömen, die zugleich Schwefelwasserstoff enthalten, wie dieſs so häufig in den Salzrevieren sich findet. Chlorverbindungen aber von Eisen und Kupfer, und Schwefelnatrium in den erforderlichen Mengenverhältnissen zusammengeführt, zerlegen sich einfach zu Kupferkies und Steinsalz.

Gewiſs hat hier das Steinsalz den Raum für den in einem späteren Abschnitte der Metamorphose gebildeten Kupferkies so zu sagen offen gehalten. Aber es ist selbst noch nicht in dem Fortgange derselben hinweggeführt worden. Hat man erst eine so lange Reihe von Veränderungen vor sich, so ist die Frage nicht mehr abzuwehren: Was würde wohl ein späterer Zustand der Bildung seyn? In dem nicht sehr weit entfernten Leogang in Salzburg kam mit dem Kupferkies, Cölestin vor, in Thonschiefer, mit Kalkspath, Quarz u. s. w., eine Zusammensetzung, wie man

Digitized by Google

sie als Fortschritt der Bildung erwarten könnte, aber in einer älteren Reihe der Gebirgsformationen.

XI. *Bemerkungen über die Oxyde des Kobalts; von C. Rammelsberg.*

Durch die Arbeiten von Winkelblech [1]) und Beetz [2]) sind die beiden Verbindungen näher bekannt geworden, welche das Kobaltoxydul (Co) mit dem Kobaltoxyd ($\overset{\cdots}{\mathrm{Co}}$) bildet.

Die Verbindung $Co^3 O^4 = Co\,\overset{\cdots}{\mathrm{Co}}$ entsteht beim Erhitzen von $\overset{\cdots}{\mathrm{Co}}$ oder dessen Hydrat. Sie enthält 73,46 Kobalt und 26,54 Sauerstoff.

Die Verbindung $Co^6 O^7 = \dot{\mathrm{Co}}^4\,\overset{\cdots}{\mathrm{Co}}$ bildet sich durch Glühen von Kobalt, von Oxydul, von kohlensaurem oder oxalsaurem Kobaltoxydul an der Luft. Sie enthält 75,98 Kobalt und 24,02 Sauerstoff. Beetz hat bei der Beständigkeit dieser Verbindung vorgeschlagen, sie zur analytischen Bestimmung des Metalls anzuwenden.

Gerade in Beziehung auf diesen Punkt habe ich eine Reihe von Versuchen angestellt, indem reine Kobaltlösungen theils durch Kalihydrat, theils durch kohlensaures Natron in der Siedhitze gefällt, theils aus essigsaurem Kobalt durch Oxalsäure oxalsaures Kabaltoxydul niedergeschlagen wurde, und die Niederschläge theils an der Luft, theils in Sauerstoffgas geglüht wurden. Ihre Reduction in Wasserstoffgas gab den Metallgehalt an.

A. Kobaltoxydulhydrat, durch Kalihydrat gefällt, und an der Luft geglüht (d. h. im Platintiegel über der Lampe mit doppeltem Luftzug), gab:

74,28 Proc. Metall.

1) Ann. der Pharm. Bd. 13, S. 148. 253.

2) Diese Ann. Bd. 61, S. 472.

Digitized by Google

B. Kohlensaures Kobaltoxydul, nach dem Trocknen auf gleiche Art geglüht, gab:

1) 72,69 Proc. Metall,
2) 73,63 „ „
3) 73,75 „ „
4) 74,27 „ „
5) 74,41 „ „

C. Oxalsaures Kobaltoxydul, und zwar;

a) an der Luft geglüht:

1) 73,62 Proc. Metall.

b) in Sauerstoffgas geglüht:

2) 73,68 Proc. Metall,
3) 73,83 „ „
4) 74,33 „ „

Hiernach hatten sich also das Oxydulhydrat, das Carbonat und das Oxalat beim Glühen in $\dot{Co}\,\dddot{Co}$ verwandelt.

Dieses Resultat steht mit den oben angeführten Versuchen der genannten Chemiker nicht im Einklang. Winkelblech erhielt, als er Oxydulhydrat in einem Platinschälchen an der Luft so lange glühte, bis das Gewicht unverändert blieb, eine Verbindung, worin 75,625 und 76,133 Proc. Metall enthalten waren, und Beetz fand 75,77 Proc. des letzteren, während er von der durch Glühen des Carbonats bereiteten Verbindung 75,85 Proc. Kobalt erhielt. Beide Chemiker hatten also $Co^6\,O^7 = \dot{Co}^4\,\dddot{Co}$ vor sich.

Man sieht hieraus, daſs es von der Temperatur abhängt, ob die eine oder die andere Verbindung erhalten wird, und daſs die von mir angewandte unbezweifelt geringere Hitze stets $\dot{Co}\,\dddot{Co}$ gegeben hat. 100 Theile $Co^6\,O^8$ würden, wenn sie sich durch stärkere Hitze in $Co^6\,O^7$ umwandeln, einen Verlust von 3,32 Proc. erleiden.

Das steht aber hiernach fest, daſs man bei analytischen Arbeiten aus dem Gewicht der durch Glühen von Kobaltniederschlägen, die durch ätzende oder kohlensaure Alkalien erhalten wurden, entstehenden schwarzen Verbindung

Digitized by Google

nicht mit Sicherheit die Menge des Metalls berechnen kann, sondern jene stets mittelst Wasserstoffgas reduciren muſs.

Dagegen stimmen meine Versuche mit den früheren von Heſs [1]) vollkommen überein, welcher gleichfalls fand, daſs man durch Glühen von Kobaltoxydulhydrat, und von Oxalat an der Luft oder in Sauerstoffgas $Co^3 O^4$ erhält.

Dieselbe Verbindung entsteht durch Glühen von *Kobaltoxydhydrat*; Heſs fand darin 73,92 Metall, Beetz 72,83 und 73,45 Metall. Dieſs bestätigen auch meine Versuche, zu denen ein Präparat benutzt wurde, welches durch Behandeln einer mit kohlensaurem Natron gefällten Auflösung von essigsaurem Kobaltoxydul mit Chlor, und Reinigung des schwarzen Oxyds mit kalter verdünnter Salpetersäure dargestellt worden war. 100 Theile der an der Luft geglühten Verbindung gaben bei der Reduction 72,96 und 73,42 Proc. Metall.

Ich füge dem Vorstehenden noch einige spec. Gewichtsbestimmungen hinzu.

A. Metallisches Kobalt, durch Wasserstoffgas reducirt:

8,132
8,643
9,138
9,375
9,495

Mittel = 8,9566.

Bekanntlich wiegt das *geschmolzene* Metall

8,485 nach Brunner,
8,513 „ Berzelius,
8,538 „ Tassaert u. Haüy,
8,7 „ Lampadius.

B. Kobaltoxydul, $\dot{Co}\,\dddot{Co}$,

5,833
6,090
6,296

Mittel = 6,073.

1) Diese Ann. Bd. 26, S. 542.

C. Metallisches Nickel, durch Wasserstoffgas reducirt:

8,975
9,261
Mittel = 9,118.

Das geschmolzene wird angegeben:

Für sich im Porzellanofen reducirt	8,279	nach	Richter,
	8,402	„	Turte,
Aus oxals. N. unter einer Glasdecke geschmolzen	8,637	„	Brunner,
Geschmiedet	8,666	„	Richter,
	8,932	„	Turte,
Im Kohlentiegel red.	9,000	nach	Vauquelin u. Haüy.

D. Nickeloxydul gab

6,661.

XII. *Untersuchung einer Probe Californischen Goldes, von London über Hamburg bezogen; von F. Oswald in Oels.*

Die erhaltene Probe, eine Unze schwer, besteht aus kleinen Geschieben von 48—30, 24, 18 Gran Schwere bis zu den feinsten Flittern herab, vermengt mit etwas feinem eisenhaltigem Sande, zwischen welchem sich noch einige Eisenflittern, ein Paar Körnchen Bleiglanz, und ein Schüppchen Zinn befanden. Die Eisen- und Zinnflitter möchten wohl von den Instrumenten herrühren, deren man sich bei der Gewinnung des Goldes bedient.

Das Gold ist von hoher Farbe und feinem Striche, der dem des Ducaten fast gleich kommt; doch hat es ein schmutziges mattes Ansehen, welches von anhängendem braunrothen Eisenoxyd, von Thonerde, Kieselerde und kalkhaltigem Schlamme herrührt, welcher sich zum Theil schon durch Digestion mit Chlorwasserstoffsäure entfernen läſst.

Das

Digitized by Google

Das specifische Gewicht einer aus *reinen* Stücken bestehenden Quantität fand ich 17,4.

Ein Gramm des Goldes bestehend aus kleinen Flittern gab folgendes Resultat:

			(B. D. Henry erhielt:)	
Gold		0,876	Gold	88,75
Silber		0,087	Silber	8,88
Schlamm, bestehend aus			Kupfer u. Eisen	0,85
Eisenoxyd, Thonerde, Kalk	0,017	0,037	Kiesel-Rückstand	1,40
Kieselerde, Feuchtigkeit, Kleiner Verlust	0,020			
		1,000.		

Berücksichtigt man bloſs die Legirung, so besteht dieselbe in 100 Theile aus:

		Henry erhielt:	
Gold . . .	909,66	Gold	90,01
Silber . . .	90,34	Silber	9,01
	100,00.	Kupfer . . .	0,86.

Das Resultat meiner Analyse würde demnach einer Legirung von $21\frac{48}{100}$ Karat entsprechen.

Das zweite Aprilheft des polyt. Journ. S. 1849, welches mir ein Paar Wochen nach Beendigung meiner Analyse erst in die Hände kam, giebt ebenfalls Analysen des californischen Goldes von B. D. Henry. Ich habe diese Angaben des Vergleiches wegen jetzt neben die meinigen gesetzt, woraus ersichtlich, daſs unsere Resultate in Betreff des Gold- und Silbergehaltes fast ganz übereinstimmen; ich habe aber, obschon ich denselben Gang der Analyse einschlug, bei dieser einen Untersuchung kein Kupfer aufgefunden, sondern nur die angeführten Bestandtheile des Schlammes, welchem auch Feuchtigkeit anhing. Da ich den durch Schwefelwasserstoffammoniak erhaltenen Niederschlag, der Sicherheit halber, noch vor dem Löthrohr probirte, um mich

zu überzeugen, ob er goldfrei sey, hätte mir das Kupfer nicht entgehen können, wenn es vorhanden war.

Es möchte daher aus diesen Vergleichen zu folgern seyn:

1) daſs das Gold in Hinsicht auf den Silbergehalt nicht überall ganz gleichartig vorkommt,

2) daſs ebenso die Nebenbestandtheile nicht überall dieselben sowohl qualitativ als quantitativ seyn mögen, je nachdem entweder die natürlichen Beimischungen wechseln, oder aber mehr oder weniger Sorgfalt auf die Wäsche gewandt wird.

Oels im Mai 1849.

XIII. *Versuche das Atomgewicht des Ozons zu bestimmen; von G. Osann.*

In meinem letzten Aufsatz (Ann. Bd. 77, S. 592) hatte ich eine Analyse der Zusammensetzung des schwarzen Niederschlags gegeben, den man erhält, wenn man ozonisirtes Sauerstoffgas in die ammoniakalische Auflösung führt, welche man bekommt, wenn man salpetersaures Silberoxyd mit Ammoniak versetzt. Meine mit Wasserstoffgas vorgenommene Analyse hatte 97,56 Proc. Silber und 2,14 Sauerstoff gegeben. Ich hielt ihn für das von Köhler entdeckte Silberoxydul $Ag^2 O$. Die von mir aufgefundene Zusammensetzung entspricht jedoch $Ag^3 O$. Da ein Versuch bei einer solchen Untersuchung nicht entscheidend ist, so war ich vor Allem bedacht, mir eine gröſsere Menge dieses Körpers darzustellen. Eine solche wurde durch Ueberströmen von atmosphärischer Luft über Phosphorstücke, welche sich in einer langen Glasröhre befanden und Hinleiten der ozonisirten Luft in salpetersaure Silberoxydammoniakflüssigkeit erhalten. Nachdem der erhaltene schwarze Nieder-

Digitized by Google

schlag gehörig ausgewaschen und getrocknet worden war, war ich zunächst darauf bedacht, die hygroskopische Feuchtigkeit desselben zu bestimmen. Es wurde daher über eine abgewogene Menge, welche auf einem Platinblech befindlich, in eine Glasröhre geschoben worden war, heiſse Luft von der Temperatur des siedenden Wassers geleitet, nachdem sie vorher durch eine lange Glasröhre, angefüllt mit Chlorcaliumstücken, geleitet und hierdurch trocken gemacht worden war. Die über die Substanz hinweggeleitete heiſse Luft wurde in einer gewogenen Chlorcalciumröhre aufgefangen, woselbst sie den aufgenommenen Wassergehalt absetzen sollte. Der auf diese Weise angestellte Versuch gab jedoch keine Gewichtszunahme der Chlorcalciumröhre. Es wurde jetzt zur Analyse mit Wasserstoffgas geschritten. Die erhaltenen Resultate sind in folgender Zusammenstellung angegeben:

	Angew. Menge d. Substanz.	N. d. Behandl. mit Wasserstoffgas.	in Proc. Silber.	in Proc. Ozon-Sauerstoff.
1.	0,5772 Grm.	0,5624	97,35	2,65
2.	0,4142 „	0,4030	97,24	2,76
3.	0,5180 „	0,5035	97,20	2,80.

Im Mittel also 97,26 entsprechend meinem ersten Versuch, bei welchem ich 97,56 Silber erhalten hatte.

Dieſs abweichende Ergebniſs von der Zusammensetzung des Silberoxyduls von Köhler führte noch zu dem Gedanken, es möchte dieser Körper gar kein Oxyd seyn, sondern eine Verbindung von Silber mit Ozon-Sauerstoff, so will ich einstweilen diesen Körper nennen. Hierdurch schien mir auch das frühere abweichende Resultat über die Zusammensetzung des durch Ozon-Sauerstoff erhaltenen Bleioxyds erklärlich (s. letzten Aufsatz). Ich hatte nämlich als ich das durch ozonisirte Luft erhaltene Bleioxyd analysirte, 94,85 Proc. Blei gefunden, während die atomistische Zusammensetzung des Bleioxyds (PbO) 92,86 Proc. giebt. Ist nun aber der Ozon-Sauerstoff ein besonderer Körper, so muſs er auch ein besonderes Atomgewicht haben und ich wurde jetzt veranlaſst nach den beiden Zu-

Digitized by Google

sammensetzungen des Bleis und Silbers damit das Atomgewicht des Ozon-Sauerstoffs zu berechnen. Berechnet man dasselbe nach dem Ergebniſs der Bleiverbindung, so erhält man $\frac{5,15 \times 103,738}{94,85} = 5,63$ und berechnet man es nach der Zusammensetzung der Silberverbindung, so bekommt man, wenn man 2 At. Silber darin annimmt $\frac{2,74 \times 2 \,.\, 108,146}{97,26} = 6,10$. Beide Zahlen stimmen freilich noch nicht so zusammen, wie man sie von Atomgewichtsbestimmungen verlangen kann. Diese Bestimmungen sind jedoch auch nicht zu diesem Zweck vorgenommen worden. Sie scheinen mir jedoch soviel nachzuweisen, daſs dem Ozon-Sauerstoff ein bestimmtes Atomgewicht zukommt und daſs er keineswegs bloſs eine Modification des Sauerstoffs sey, sondern eine eigenthümliche Substanz, wie Chlor, Brom u. s. w.; ob einfach oder zusammengesetzt, dieſs wäre vorläufig eine noch nicht zu beantwortende Frage. Sollte das Ozon bloſs eine Modification des Sauerstoffs seyn, wie wollte man die Zersetzungen einer Auflösung von PbO in KO und der salpetersauren Silberoxydammoniaklösung erklären, wenn nicht ein höheres Oxyd sich bildete? Dagegen ist die Erklärung sehr einfach, wenn das Ozon ein besonderer Körper ist, weil man dann nicht nöthig hat, seine Verbindungen als auflöslich in Kali und salpetersaurem Ammoniak anzunehmen.

Würzburg d. 29. Juli 1849.

XIV. *Ueber die Temperatur, bei der die Schieſsbaumwolle sich entzündet; von C. Marx.*

Seitdem die mit der Entdeckung der Schieſsbaumwolle und ähnlicher Präparate (welche die Franzosen Pyroxylin nennen und die vielleicht passender mit dem allgemeinen Na-

Digitized by Google

men „Fulmin“ bezeichnet würden) erweckten groſsen Erwartungen sich nicht bestätigt haben, ist auch das anfänglich so groſse Interesse daran sehr geschwunden. Inzwischen tauchen doch von Zeit zu Zeit Ankündigungen auf, welche die praktische Wichtigkeit und mögliche Anwendbarkeit darzuthun suchen. Es ist nun an der Zeit unverholen auszusprechen, daſs man jeden Gedanken daran unbedingt aufgeben müsse. Der Hauptgrund ist die groſse, oft unvermeidliche, auch bei verhältniſsmäſsig niedern Temperaturen stattfindende Entzündbarkeit derselben, wodurch ihre Bereitung, Aufbewahrung und Verführung im hohen Grade unsicher und gefährlich wird. Es ist dieser Gegenstand wieder neuerlich in Frankreich, wo man sich wohl am Umfassendsten mit der Darstellung solcher Produkte beschäftigt hat, zur Sprache gekommen. Da indessen nirgend so detaillirte Versuche angestellt oder angegeben sind, als ich vor einiger Zeit in einer kleinen Schrift, die vielleicht wenigen Physikern mag zu Gesicht gekommen seyn, mitgetheilt habe, so halte ich es nicht für unangemessen, sie hier einer weitern Verbreitung zu übergeben. Sie sind enthalten in den „*Untersuchungen über den Bestand und die Wirkungen der explosiven Baumwolle*, von Dr. Th. Hartig. Braunschweig 1847“. In einem Anhange sind verschiedene physikalisch-chemische Versuche, die ich mit der Baumwolle vorgenommen, beigefügt. Hier heiſst es S. 35.

Beim ersten Blick scheint es sehr leicht und einfach, den Wärmegrad zu bestimmen, bei dem das Fulmin explodirt. Sowie man aber Versuche deshalb anstellt, zeigen sich für die genauere und sichere Bestimmung groſse Schwierigkeiten, die hauptsächlich darin beruhen, daſs der lockere, die Wärme sehr unvollkommen leitende Stoff des Fulmins die Temperatur nicht in dem Maaſse annimmt, als das Instrument, dessen man sich zur Bestimmung der Wärme bedient. Daſs die Ermittelung der hierbei in Frage kommenden Umstände sehr viele Zeit und Mühe kosten würde, hatte ich bei meinen vorläufigen Versuchen kennen gelernt, des-

Digitized by Google

halb war mir das Anerbieten des Hrn. Dr. Koepp, dieselben in meinem Laboratorium mit möglichster Umsicht auszuführen, ganz erwünscht. Von ihm rührt nachfolgende Zusammenstellung der erlangten Angaben her.

1) Um die Temperatur zu ermitteln, bei welcher explodirende Baumwolle verpufft, wurden zunächst einige vorläufige Versuche angestellt, indem man in ein Sandbad, welches durch einen Ofen erhitzt werden konnte, ein mit Quecksilber gefülltes Gefäſs setzte, in dasselbe eine am untern Ende zugeschmolzene Glasröhre senkrecht eintauchte und neben dieser ein Thermometer so aufhing, daſs seine Kugel mit dem Boden der Glasröhre in einerlei Flüssigkeitsschicht befindlich war. Kleine Mengen explodirender Baumwolle, welche auf den Boden der Röhre gelegt wurden, muſsten dann hier verpuffen, wenn die Temperatur des sie umgebenden Quecksilbers hoch genug war; diese aber lieſs sich am Thermometer ablesen, da man bei jeder Beobachtung voraussetzen konnte, daſs sowohl die Kugel des Thermometers, als auch der Boden der Glasröhre und die auf ihm liegende Schieſswolle die Wärme der Flüssigkeit angenommen hatte, von welcher sie umgeben waren. Wurde nun das Quecksilber durch den Ofen allmälig erhitzt oder von einem hohen Wärmegrade aus langsam abgekühlt, so zeigte sich, daſs die zur Verpuffung nöthige Temperatur zwischen

130 und 150° R. lag.

2) Zur genauern Bestimmung derselben wurde ein kegelförmiger 4" hoher, 2‴ dicker, oben 4" und unten 2" Brschw. im Durchmesser haltender hessischer Tiegel mit Sand gefüllt und über eine Berzelius'sche Lampe gestellt. In der Mitte desselben wurden dicht neben einander 2 kleine, am untern Ende zugeschmolzene Glasröhren von $\frac{1}{2}$" Weite und $3\frac{1}{2}$" Länge bis zu einer Tiefe von 3" in gleicher Lage zu dem Boden und der Seitenwand des Tiegels senkrecht eingegraben, von denen die eine zur Aufnahme der Baumwolle, die andere zur Aufnahme der Kugel eines senkrecht in sie hineingehängten Thermometers bestimmt war. Nach-

Digitized by Google

dem man sich überzeugt hatte, daſs der Boden in beiden Röhren stets einerlei Wärmegrad zeigte, wurde in eine derselben das Thermometer gehängt, das Sandbad bis zu 160° R. erhitzt und darauf so langsam abgekühlt, daſs das Thermometer durchschnittlich um 1° R. in $1\frac{1}{4}$ Minute fiel. Während der Abkühlung wurden auf den Boden der andern Röhre kleine, 0,004 Loth Brschw. wiegende Mengen von Schieſswolle gelegt und bei jedem Temperaturgrade unter 160° R. die Verpuffung beobachtet, bis zu demjenigen, bei welchem keine Explosion mehr erfolgen wollte. Dieser war

110° R.,

welcher daher die niedrigste zur Verpuffung nöthige Hitze angab.

3) Da jedoch einige andere Beobachtungen den Verfasser vermuthen lieſsen, daſs die Explosion bei einer weit geringeren Temperatur erfolge und daſs sie von der Geschwindigkeit abhängen müsse, mit welcher die Schieſswolle von der gewöhnlichen Luftwärme auf diese gebracht werde, so stellte er eine neue Reihe von Versuchen mit einem Thermometer an, dessen Kugel er mit der eben angegebenen Gewichtsmenge Baumwolle locker umhüllt und dasselbe darauf über einen pyramidalen dreikantigen hessischen Tiegel, von $3\frac{1}{2}''$ Höhe $1'''$ Dicke, $2\frac{1}{4}''$ unterer und $3\frac{1}{4}''$ Brschw. oberer Weite gehängt hatte, welcher durch eine gewöhnliche Spirituslampe erhitzt werden konnte. Die Erhitzung des Tiegels muſste eine Erwärmung der in ihm befindlichen Luft zur Folge haben und diese am schnellsten in den Schichten vor sich gehen, welche dem Boden am nächsten lagen, so daſs man nur nöthig hatte, das Thermometer mehr oder weniger tief in den Tiegel zu tauchen, um die Erhitzung der Baumwollenhülle an seiner Kugel nach Belieben zu beschleunigen oder zu verzögern. Tauchte man dasselbe so tief ein, daſs es ungefähr 10° R. in 1 Min. stieg, so erfolgte stets eine Explosion, bei welcher die in der folgenden Tafel angegebenen Wärmegrade und Erhitzungszeiten beobachtet wurden.

Digitized by Google

	Wärmegrad beim Beginn der Erhitzung.	Wärmegrad b. d. Verpuffung.	Zeit der Erhitzung.
1ste Reihe	16° R.	42°,5 R.	4′
	21°	38°,5	4′
	21°	80°	8′
	16°	79°	7′
	18°,5	47°	2′
	20°	47°	5′
	20°	80°	7′
2te Reihe	14°	68°	4′,5
	12°	62°	5′,5
	13°	62°	5′
	13°,5	65°	5′
3te Reihe	13°,5	60°	5′
	15°	60°,5	4′,5
	14°	60°	4′
	13°	61°	4′
	13°,5	61°	6′
	15°	61°	6′

4) Tauchte man aber das Thermometer nur so tief ein, daſs es ungefähr nur 5° R. in einer Minute stieg, so erfolgte keine Verpuffung, sondern die Erscheinung saurer Dämpfe lieſs auf eine Zersetzung der Schieſswolle ohne Explosion schlieſsen. Um diese zu beobachten, schob der Verfasser über die mit Baumwolle umhüllte Thermometerkugel eine Glasröhre, bis ihr Boden dieselbe berührte, wobei sie jedoch nicht zusammengepreſst wurde, stellte einige Streifen Lackmuspapier hinein, welche nach einander gewechselt wurden, sowie sie geröthet waren, und hing nun das Thermometer so in den Tiegel, daſs sich die Glasröhre und mit ihr die Baumwollenhülle der Thermometerkugel nur langsam erwärmen konnte, wenn der Tiegel erhitzt wurde. Die Beobachtung gab folgende Resultate:

bei 19° R. begann die Erhitzung;

bei 55° nach 13 Min. zeigte sich die erste Röthung, welche bis 70° allmälig zunahm;

bei 70° nach 18 Min. erfolgte die Röthung schneller und bis 80° zu;

bei 80° nach 26 Min. erfolgte sie noch schneller und in stärkerem Maaſse;

Digitized by Google

bei 90° nach 33 Min. wurde eine augenblickliche starke Röthung wahrgenommen, welche das Papier in 0,1 Min. ganz roth färbte und in den höheren Temperaturen dieselbe blieb, bis sie

bei 120° nach 105 Min. allmälig abnahm und endlich ganz verschwand, so daſs

bei 185° nach 120 Min. keine Röthung mehr wahrgenommen werden konnte.

Das äuſsere Ansehen der Wolle blieb nach 1¾stündiger Erhitzung bis zu 110° unverändert, wo sie sich gelblich braun färbte, bei weiterer Erhitzung immer mehr bräunte und sichtlich an Quantität abnahm, und endlich in ein schwarzes fein zertheiltes Gewebe umwandelte.

5) Hielt man während der Erwärmung frische Schieſswolle an den Boden der erhitzten Röhre, so explodirte dieselbe zuerst bei einer Temperatur von 90° R. und darauf bei jeder höheren Temperatur in ¼ bis ½ Min. Nahm man aber etwas Baumwolle aus der Röhre, nachdem sie 1¼ Stunde hindurch erhitzt war und ½ Stunde lang eine Hitze von 105° R. ausgehalten hatte, so verpuffte sie an der Lichtflamme viel schwächer, als im gewöhnlichen Zustande, wiederholte man die Versuche nach 2stündiger Erhitzung, welche nicht über 120° gegangen war, so erfolgte eine sehr schwache, kaum wahrnehmbare Explosion, und erhitzte man den in der Röhre gebliebenen Rest bis 180°, so blieb ein fein zertheiltes schwarzes Gewebe als Rückstand, welches gar nicht an der Flamme explodirte.

6) Es blieb nun noch übrig, die Aenderung zu erforschen, welche im Gange des Thermometers durch die Umhüllung seiner Kugel mit Schieſswolle hervorgebracht werden muſste, da vorauszusetzen war, daſs sie ein anderes Leitungsvermögen besitze als Luft. Zu dem Ende wurden zwei im Gange übereinstimmende Thermometer dicht neben einander aufgehängt und in den Tiegel getaucht, so daſs ihre Kugeln einerlei Lage gegen die Wände desselben hatten und beide während einer vorläufigen Erwärmung

Digitized by Google

dieselbe Temperatur zeigten. Darauf wurde die Kugel des einen mit Baumwolle umwickelt, die des andern aber frei gelassen und jedes dicht neben dem andern so tief in den Tiegel getaucht, daſs durch Erhitzung desselben eine Explosion erfolgen muſste. Es zeigte sich im Gange der beiden Thermometer ein Unterschied, welcher aus folgender Tabelle ersichtlich ist, in der die Zahlen der 2ten Reihe die Mittelwerthe aus 4 Versuchen darstellen:

Temp. d. Therm. m. umhüllt. Kug.	Temp. d. Therm. mit freier Kug.	Differenz für 5°.	Differenz für 1°.	Zeit der Erhitzung
14°	14°			5′.
15°	15°,25	8,2	1,64	
20°	23°,4	8,3	1,65	
25°	31°,7	7,3	1,46	
30°	39°,0	6,2	1,24	
35°	45°,2	6,0	1,20	
40°	51°,2	5,7	1,14	
45°	56°,9	5,7	1,14	
50°	62°,6	5,1	1,02	
55°	67°,7	6,3	1,26	
60°	74°,0	5,8	1,16	
65°	79°,8	5,7	1,14	
70°	85°,5	6,0	1,20	
75°	91°,5	6,0	1,20	
80°	97°,5	5,8	1,15.	

7) Wurden aber beide Thermometer, nachdem man ihre Kugeln mit Glasröhren überzogen hatte, um den in No. 4. angewandten Apparat wieder herzustellen, so weit eingetaucht, daſs keine Explosion, sondern die dort beobachtete Zersetzung erfolgen muſste, so zeigte sich abermals ein Unterschied im Gange derselben, wie die in der folgenden Tafel enthaltenen Angaben lehren, von welchen die Zahlen der zweiten Spalte die Mittelwerthe aus 2 Versuchen ausdrücken.

Temp. d. Therm m. umhüllt. Kug.	Temp. d. Therm. mit freier Kug.	Differenz für 5°.	Differenz für 1°.	Zeit der Erwärmung
14°	14°	4°	0°,8	10′.
20°	19°	4,4	0,88	
25°	21°	4,3	0,86	
30°	27°,4	3,8	0,76	

Digitized by Google

Temp. d. Therm. m umhüllt. Kug.	Temp. d. Therm. mit freier Kug.	Differenz für 5°.	Differenz für 1°.	Zeit der Erhitzung
35°	31°,7	4,5	0,9	10′.
40°	35°,5	5	1,0	
45°	39°	3,5	0,7	
50°	44°	4	0,8	
55°	47°,5	3,5	0,7	
60°	51°,5	4	0,8	
65°	55°	3,5	0,7	
70°	59°	4,2	0,84	
75°	64°,2	5	1	
80°	68°,5	4,5	0,9	
85°	73°	4,5	0,9	
90°	77°,5	4,5	0,9	

8) Wollen wir hiernach die in No. 3 gefundenen Explosions-Temperaturen verbessern, so müssen wir sie erhöhen, weil aus den in No. 6 angestellten Versuchen folgt, daſs das Thermometer mit nicht umhüllter Kugel stets höher steht als das andere; hieraus aber geschlossen werden muſs, daſs die Temperatur der Luft im Tiegel, also auch die Wärme der äuſseren Oberfläche der Baumwollenhülle, gröſser sey, als die Temperatur an der Oberfläche der Thermometerkugel oder an der innern Fläche der Baumwollenhülle. Da nun die Erhöhung der Temperatur als die einzige Ursache des Verpuffens der Schieſswolle angenommen werden muſs, so folgt, daſs dieses an dem Punkte der Hülle zuerst statt findet, welcher die höchste Wärme besitzt, und sich von ihm der übrigen Wolle mittheilt. Dieser Punkt kann aber nur auf der äuſsern Oberfläche der Hülle liegen, weil nur diese unmittelbar mit der Luft in Verbindung steht, und dadurch ihre Wärme erhalten hat. Verbessern wir daher die No. 3 gefundenen Verpuffungshitzen, indem wir sie um so viele Grade erhöhen, als eine Interpolation zwischen die in No. 6 gefundenen Werthe ergiebt, so ergeben sich folgende Wärmegrade, als die zur Verpuffung nothwendigen:

1ste Reihe: 54°, 49°,4, 97°,5, 96°, 59°,2, 59°,2, 97°,5;
2te Reihe: 83°,4, 76°,3, 76°,3, 79°,8;
3te Reihe: 74°, 74°,6, 74°, 75°,2, 75°,2; 75°,2;

Digitized by Google

aus welchen man schlieſsen kann, da die Beobachtungen als gleich gut angenommen werden können, daſs die Verpuffung im Mittel bei

75°,1 R.

erfolgte. Nehmen wir aus den anfänglichen Temperaturen, welche nicht verbessert werden dürfen, weil sie die gerade statt findende Luftwärme ausdrücken, welche sowohl von dem Thermometer mit umhüllter als von dem mit freier Kugel angezeigt wurde, und aus den zur Erhitzung nöthigen Zeiten ebenfalls das Mittel, so ergiebt sich, daſs die Erhitzung im Mittel bei

15°,8 R. begann und in 5,1 Min. 59°,1

betrug.

9) Die in No. 7 aufgezeichneten Angaben zeigen, daſs bei der Zersetzung der Schieſswolle ohne Explosion das Thermometer mit umhüllter Kugel stets höher stand als das andere, woraus folgt, daſs man die von ihm angegebene Temperatur nicht verbessern dürfe, um für die beobachtete Erscheinung den wahren Werth derselben zu erhalten; indem wiederum angenommen werden muſs, daſs die Erhöhung der Temperatur die einzige Ursache der an der Baumwollenhülle beobachteten Erscheinungen sey; diese daher zuerst an den Punkten eintreten müssen, welche unter allen die höchste Wärme besitzen, d. h. an denjenigen, welche an der Oberfläche der Thermometerkugel selbst liegen, mithin die Temperatur derselben besitzen. Die Wärmegrade aber, bei welchen kleine, an die Auſsenseite der Röhre gehaltene Mengen der Schieſswolle verpufften, müssen verbessert werden, und da der niedrigste derselben 90° betrug, so sieht man, daſs bei diesen Versuchen die Verpuffung bei

77°,5 R.

statt fand, welche Temperatur ziemlich genau mit der oben gefundenen mittleren übereinstimmt.

10) Fassen wir nun die Ergebnisse der im Vorigen angestellten Versuche und Beobachtungen zusammen, so läſst sich annehmen:

Digitized by Google

1. daſs die nach bekannter Vorschrift bereitete Schieſsbaumwolle schon bei 50 R., durchschnittlich aber bei 75° R. verpufft, wenn sie auf diese Temperatur innerhalb 5' von der gewöhnlichen Lufttemperatur, 16° R. aus, gebracht worden ist;

2. daſs die Schieſsbaumwolle gar nicht explodire, sondern bei 55° R. anfange sich zu zersetzen und in ihrer Kraftäuſserung bei fortdauernder Zersetzung sehr geschwächt werde und endlich ihre Wirkung ganz verliere, wenn die Erhitzung langsam vor sich gehe und durchschnittlich 2,5° R. in 1 Min. betrage.

11) Für die praktische Anwendung der Schieſsbaumwolle möchte hieraus zu entnehmen seyn:

daſs beim Transportiren derselben in heiſsen Tagen groſse Vorsicht anzuwenden sey, indem eine Temperatur von 50° R. leicht von metallenen Gegenständen angenommen wird, welche längere Zeit in der Sonne gelegen haben, diese aber die Baumwolle innerhalb 2 bis 5 Minuten zur Explosion bringen könne, wenn sie mit ihr in Berührung komme; und daſs, beim Transport derselben in nicht dicht verschlossenen Gefäſsen, wo solche Wärmegrade langsam auf sie einwirken können, leicht eine Zersetzung eintreten kann, welche ihre Wirkung mindestens sehr schwächen und unregelmäſsig machen würde.

12) Schlieſslich wurden noch einige Versuche auf die in No. 3 beschriebene Weise mit explodirendem Schirting und Batist angestellt, welche Stoffe

zerfasert bei 65°,1 R.
nicht zerfasert bei 60° R.

explodirten, jedoch eine langsame Verbrennung und schwache Verpuffung zeigten.

Somit ist nachgewiesen, daſs die Schieſswolle schon bei der gewöhnlichen Sommerhitze, unter begünstigenden Umständen sich entzünden könne und hieraus lassen sich vielleicht, wenigstens zum Theil, die Fälle von Selbstentzündung derselben erklären. Interessant sind darüber die Angaben des Fabrikanten Maurey in der Sitzung der franz.

Digitized by Google

Akademie der Wissenschaften vom 12. März dieses Jahres (*Comptes Rendus T. XXVIII. No.* 11 *p.* 345). Die gröſsten Explosionen geschahen zu Vincennes den 25. März und 2. August 1847 und in der Trockenanstalt zu Bouchet den 17. Juli 1848. In letzteren wurde das Präparat, das aus reiner Baumwolle bestand und zuletzt noch in einer alkalischen Lauge ausgewaschen worden war, in dem Verhältniſs, wie es trocken war, in die Magazine gebracht. Es befanden sich da bereits 1600 Kilogramme, als, ohne nachweisbare Veranlassung, die Explosion erfolgte. Vier Personen wurden getödtet, drei verwundet; das Gebäude, dessen Mauern 1$\frac{1}{2}$ bis 3 Fuſs Dicke hatten, gänzlich zerstört. An seiner Stelle hatte sich eine trichterförmige Vertiefung, 12 Fuſs tief, 48 Fuſs im Umkreis, gebildet. 164 Bäume in der Umgebung waren theils gänzlich fortgerissen oder abgebrochen, ihrer Rinde entblöst und bis auf die Wurzeln in Streifen zertheilt. In der Verlängerung südwestlich von der groſsen Axe des Gebäudes bis auf 900 Fuſs Entfernung fand sich eine Linie gebildet aus den Materialien nach der Ordnung ihrer Dichtigkeit, zuerst das Holzwerk, dann die Steine und am Weitesten weg die Bruchstücke des Eisenwerks. Uebrigens giebt Maurey an, daſs er häufig eine langsam fortschreitende Selbstentmischung an der Schieſswolle, besonders an der aus leinenen Fasern bereiteten oder an der, welcher nicht durch gehöriges Auswaschen die letzte Spur von Schwefelsäure entzogen gewesen, aber auch an der ganz reinen aus Baumwolle und der sorgfältig alkalisch ausgewaschenen bemerkt habe. Dabei entwickelte sich Stickoxydgas, Ameisensäure und Wasser, letzteres von 1,63 bis zu 11,50 Proc. Die Zersetzung beginne zuweilen schon nach einigen Monaten, dann wieder erst nach einer Jahresfrist. Der Ort, die Art der Aufbewahrung, so wie die angewandte Menge habe Einfluſs. Was den Kostenpunkt betrifft, so berechnet Maurey, daſs, wenn keine Unglücksfälle zu besorgen wären, das Kilogramm Schieſsbaumwolle um 7 Franken herzustellen sey. Nun koste extrafeines Pulver das Kilo 2$^{fr.}$39$^{c.}$, das

Digitized by Google

Minen-Pulver 1fr. 17c. Jene müſste also, um bei gleichen Kosten gleiche Wirkungen hervorzubringen, dreimal im ersten und sechsmal im zweiten Falle stärker seyn. Aber die Versuche ergaben, daſs drei Gramm der Schieſswolle einer Kugel dieselbe Geschwindigkeit ertheilen als fünf Gramm des extrafeinen Pulvers, und daſs für Steinbrüche jene dem Fünffachen des Minenpulvers bei harten Felsen und nur dem Zweifachen bei weicheren Kalksteinen gleichwerthig sey.

In einer früheren Sitzung der Akademie, vom 22. Januar (C. R. T. XXVIII. p. 104—110) hatte Morin dargethan, daſs, wenn die best bereitete Schieſsbaumwolle einer andauernden Temperatur von 60°—80° C., die minder gute einer von 50°—60° ausgesetzt wird, sie sich allmälig zersetze und endlich von selbst entflamme. Wie leicht aber könnten metallne Kasten, worin sie in den Magazinen aufbewahrt oder transportirt würden, eine solche Temperatur annehmen! Das Schieſspulver dagegen, dessen Aufbewahrung man ja, und nicht mit Unrecht, für so gefährlich hält, explodirt erst bei 300°. Eine solche Erhitzung erzeugt sich fast nie durch natürliche Ursachen, ohne menschliche Mitwirkung, und man kennt auch kein Beispiel einer spontanen Entzündung desselben. Aber noch auf einen bemerkenswerthen Punkt macht Morin aufmerksam. Die Erfahrung lehre, daſs je schneller bei einer Pulversorte die Entzündung, je gröſser also die Anfangs-Spannung der Pulvergase, um so nachtheiliger die Wirkung davon auf die Geschützes-Läufe sey. Seitdem man in Frankreich durch gehörige Zubereitung des Schieſspulvers jene Entzündlichkeit gemäſsigt, hätten bronzene Kanonen vom gröſsten Kaliber, die bis dahin kaum 300 Schüsse thun konnten, ohne dienstunfähig zu werden, jetzt über 3000 zu leisten vermocht. Bei der Schieſsbaumwolle ist nun jener Nachtheil (der gerade bei der ersten Bekanntwerdung derselben als ein neuer, groſser Vorzug gerühmt ward) in hohem Grade vorhanden. So zersprang ein Probirmörser aus Guſseisen bei einer Ladung von 46 Grammen

Digitized by Google

Schieſswolle, während derselbe mit 92 Gr. Pulver viele 1000 Schüsse ohne Schaden aushielt. Die Rechnung zeigte, daſs zú jenem Erfolge des Zerspringens eine anfängliche Spannung von mehr als 4000 Atmosphären erforderlich war. Ein gewöhnliches Infanterie-Gewehr hält bei einer Ladung von 8 bis 10 Gr. Pulver gegen 30,000 Schüsse ohne Nachtheil aus, während eine groſse Zahl zum Theil ganz neuer Gewehrläufe mit 2^gr.^,86 Schieſswolle nach etwa 500 Schüssen alle zersprangen. Ein Zwölfpfünder (*un canon de* 12 *de campagne*), der mit zwei Kilogrammen Pulver geladen zu werden pflegt, erhielt, der Vorsicht wegen, die allmälig steigenden Ladungen von 200, 300, 400 etc. Grm. Schieſswolle. Schon beim sechsten Schuſs zeigte der Lauf Veränderungen, als nach und nach 45 Schüsse und dann noch 10 Schüsse mit 700 Gr. gemacht wurden, zeigte sich die Seele der Kanone so verdreht und aufgerissen, daſs sie gänzlich unbrauchbar (*complétement detruite*) war. Bei allen diesen Versuchen blieb das Resultat dasselbe, mochte nun das explosive Präparat aus Baumwolle, Werg, Sägespähnen, oder aus Schieſspapier (*papier azotique de Pélouze*) bestehen, mochte es wollig, oder kartätscht, oder gedreht, in Masse oder in Pulverform angewandt werden.

XV. *Bemerkungen über die entsprechenden Temperaturen, die Sied- und Gefrierpunkte der Körper; von J. A. Groshans.*

Wenn die Spannung des Wasserdampfs (die bei $0^m,76 = 1$) . . . . p
die Dichte dieses Dampfs (die bei 100° C. und $0^m,76 = 1$) . . . . d
irgend eine Temperatur . . . . t
der Ausdehnungscoëfficient c

so

Digitized by Google

so ist

$$p = d\,\frac{1+ct}{1+c\,.\,100} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Dieselbe Formel kann für alle andern Körper dienen:

Ist die Dichte des Dampfes dieser Körper (die beim Siedpunkt und bei 0^{m},76 = 1) . . . . d

der Siedpunkt . . . . E

irgend eine t entsprechende Temperatur . . . . T

so hat man:

$$p = d\,\frac{1+cT}{1+cE} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Da, bei entsprechenden Temperaturen, p denselben Werth hat in beiden Formeln, so besitzt auch d einen gleichen Werth in beiden.

Demnach folgt:

$$\frac{1+ct}{1+c\,.\,100} = \frac{1+cT}{1+cE} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

woraus:

$$T = \frac{(1+cE)(1+ct)}{(1+c\,.\,100)\,c} - \frac{1}{c} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

$$t = \frac{(1+c.100)\ (1+cT)}{(1+cE)\,c} - \frac{1}{c} \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

$$E = \frac{(1+c\,.\,100)\,(1+cT)}{(1+ct)\,c} - \frac{1}{c} \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

Ist der Siedpunkt E bekannt, so kann man durch diese Formeln alle entsprechenden Temperaturen bestimmen; und umgekehrt, wenn eine einzige entsprechende Temperatur beobachtet worden ist, läſst sich daraus der Siedpunkt herleiten.

So z. B. ist der Siedpunkt der flüssigen Kohlensäure von Hrn. Regnault zu — 78° C. bestimmt: was wird nun die entsprechende Temperatur des Wassers seyn, wann die flüssige Kohlensäure sich auf Null befindet?

Die Formel (5) giebt:

$$t = \frac{(1+c\,.\,100)}{(1-c\,.\,78)} - \frac{1}{c} = +\,249°,1.$$

Die Tafel der Spannkräfte des Wasserdampfs giebt bei

Digitized by Google

244°,8 und 252°,5 Spannkräfte (berechnete) von 35 und 40 Atmosphären. Die Spannkraft der Kohlensäure bei 0° schätzt man gewöhnlich auf 36 Atmosphären, und nach dieser Angabe berechnet sich deren Siedpunkt auf — 77°,0, d. h. wenn die einer Spannkraft von 36 Atmosphären entsprechende Temperatur des Wassers = 246°,51 C. ist.

Die Formel (4) kann so aufgestellt werden:

$$T = -\frac{1}{c} + \frac{1}{(1+c\,.\,100)\,c} + \frac{E}{1+c\,.\,100} + \frac{1+cE}{1+c\,.\,100}\,t.$$

Wenn also t in $t \pm n$ übergeht, fügt man dadurch dem zweiten Theil der Gleichung noch die Gröſse $\pm \frac{1+cE}{1+c\,.\,100}\,n$ hinzu, und man muſs demnach dem ersten Theil T auch $\pm \frac{1+cE}{1+c\,.\,100}\,n$ hinzufügen.

Nach dem Dalton'schen Gesetz wäre der Werth des Bruches $\frac{1+cE}{1+c\,.\,100}$ gleich eins. Es ist indessen klar, daſs dieser Werth von dem Werthe von E abhängt, und daſs der Bruch kleiner als eins, wenn $E < 100$, daſs er gleich eins ist, wenn $E = 100$, und gröſser als eins, wenn $E > 100$. Für die flüssige Kohlensäure ist er $\frac{1-c\,.\,78}{1+c\,.\,100} = 0{,}52$.

Macht man in der Formel (4) $t = 0$, d. h. sucht man die dem Gefrierpunkt des Wassers entsprechende Temperatur eines Körpers, so findet man für folgende Körper nachstehende Temperaturen:

	Siedpunkte.	Entsprech. Temperaturen.	Beobacht. Gefrierpunkte.
Brom	+ 58° C., Andrews	— 30°,7	— 30° C.
Aether	+ 34°,9, Kopp	— 47,6	— 42 bis 43
Naphthalin	+ 212	+ 82	+ 79
Benzin	+ 86	— 10,2	— 7
Benzinchlorür	+ 288	+ 137	+ 132
Benzinnitrür	+ 193	+ 68	+ 65
Schweflige Säure	— 10	— 80,5	— 80
Oxalsaures Methyl	+ 161	— 44,7	— 51

Da die Zahlen der dritten Columne denen der vierten fast gleich sind, so folgt, daſs bei vielen Körpern die

Digitized by Google

Spannung beim Gefrierpunkt gleich ist der des Wassers bei demselben Punkt.

Macht man in der Formel (4) $t = 0$, so wird sie:

$$T = \frac{E - 100}{1 + c\,.\,100} \quad . \;.\;.\;.\;.\;. \quad (7)$$

Da T in dieser Formel für die obgenannten Körper den Gefrierpunkten entspricht, so wollen wir den Buchstaben T durch C ersetzen, und haben dann, um den Gefrierpunkt (C) einiger Körper auszudrücken, die Formel:

$$C = \frac{E - 100}{1 + c\,.\,100} \quad . \;.\;.\;.\;.\;. \quad (8)$$

Macht man $t = -273{,}2$ in der Formel (4), so werden alle entsprechenden Temperaturen $t = -273{,}2$.

Wenn die Dichtigkeit des Dampfes eines andern Körpers als Wasser (die des Wasserdampfs bei $0^m{,}76$ und 100^0 C. $= 1$) ausgedrückt wird durch . . . . . . D

Das Atomgewicht des Wassers ($H_2 = 1$) durch . 9

Das Atomgew. eines andern Körpers ($H_2 = 1$) durch a

so hat man für mehre Körper, z. B. Aether, Holgeist etc. die Formel:

Dichte des Wasserdampfs bei 100° C. : Dichte eines andern Dampfs beim Punkt E.

$$\frac{9}{1 + c\,.\,100} \quad : \quad \frac{a}{1 + cE} = 1 : D \quad . \;.\;. \quad (9)$$

Diese Formel läſst sich auf alle anderen Körper anwenden, wenn man darin das Atomgewicht dieser Körper setzt. Nimmt man z. B. für den Schwefel $a = 96$, so werden die Dichtigkeiten des Schwefel- und des Wasserdampfs bei $0^m{,}76$ und 0°, sich verhalten wie 9 zu 96.

Bestimmt man durch diese Formel den Werth von D, so findet man, $c = 0{,}00366$ genommen, für folgende Körper:

	Zusammensetzung C	H_1	O	Siedpunkt.	Werth von D
Aether	4	10	1	34,9	4,97
Holzgeist	1	4	1	65,5	1,96
Benzoësaures Methyl	4	4	1	198,5	2,98
Benzoësäure	14	12	4	239	9,88

Digitized by Google

Es könnte seyn, daſs die für D gefundenen Zahlen wirklich ganze Zahlen wären, denen sie sich näherten. Macht man successive $D = 5$, 2, 3 und 10, so findet man für die Siedpunkte der obgenannten Körper 33,65, 58,3, 196,7 und 232,7.

Die Zahlen $\frac{5}{1}$, $\frac{2}{1}$, $\frac{3}{1}$ und $\frac{10}{1}$ drücken zugleich das in den genannten vier Körpern und im Wasser enthaltene Verhältniſs der Anzahl von Atomen C, H und O aus.

Nach dieser Bemerkung könnte man vermuthen, für einen Körper $pC + qH + rO$ wäre immer $D = \frac{p+q+r}{3}$. Wenn $p + q + r = V$, so ist $D = \frac{V}{3}$. Substituirt man diesen letzten Ausdruck in der Formel (9), so wird dieselbe

$$\frac{9}{1+c.100} : \frac{a}{1+cE} = 1 : \frac{V}{3} \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

woraus

$$E = -273{,}2 + 372{,}2 \, \frac{a}{3V} \quad . \quad . \quad . \quad (11)^{1)}$$

Durch diese Formel findet man weiter:

	Zusammensetzung C	H	O	Siedpunkt nach der Beobachtung.	Siedpunkt nach der Formel.
Buttersaures Methyl [2])	10	20	4	95,9 Kopp	100
Oxalsaures Aethyl	6	10	4	180 Mitschl.	180,8
Kohlensaures Aethyl	5	10	3	125 u. 126 Dum.	134,5

Wäre diese Formel anwendbar auf alle Körper, so könnte sie dazu dienen, die Zusammensetzung der Körper $pC + qH$ oder $qH + rO$ zu berechnen, wenn E bekannt ist. In der That, für einen aus $\frac{x}{100}$ Kohlenstoff u. $\frac{y}{100}$ Wasserstoff zusammengesetzten Körper wäre:

$$x = \frac{74645}{11\,(E + 273{,}2)} - 9{,}0909 \quad . \quad . \quad (12)$$

1) Der Bruch $\frac{a}{3V}$ hat denselben Werth wie der Bruch $\frac{1+cE}{1+c.100}$.

2) Es ist gleichgültig eine Formel $pC + qH + rO$ oder eine $m\,(pC + qH + rO)$ anzuwenden.

Digitized by Google

Allein es scheint, daſs die Klasse von Körpern, auf welche die Formel (11) anwendbar ist, nicht sehr zahlreich ist. Für die Kohlensäure findet sich $V = 14$, während es $= 3$ seyn müſste.

Für andere Körper als *C*, *H* und *O* könnte es seyn, daſs man *V* um mehr als eine Einheit für jedes Atom vermehren müſste, sowohl weil diese Körper keine einfachen seyn könnten, als auch aus anderen Ursachen. Für das Brom z. B. ist $V = 30$.

Wenn man 14 zu *V* für jedes Atom von $N = 175$ addirt, so kann man die Siedpunkte folgender Körper erklären.

	Zusammensetzung *N*	*C*	H_1	*O*	*V*.	*E* beobacht.	*E* berechn.
Stickstoffoxyd	1			1	15	− 87	− 90°,9
Salpetersäure	1		2	6	22	+ 86	+ 83°,0
Salpetersaures Methyl	1	2	6	6	28	+ 66	+ 68°,9
Salpeteräther	1	4	10	4	32	+ 21	+ 18°,3

In Betreff der Körper $pC + qH + rO$, auf welche die Formel (11) anwendbar ist, gelten folgende Thatsachen:

1. Beim Siedpunkt aller dieser Körper haben die Atome *C*, *H* und *O* respective dieselben Temperaturen, welche sind:

für Sauerstoff	. . .	+ 722,04
- Wasserstoff	. .	− 211,02
- Kohlenstoff	. .	+ 473,22

was aus der Anwendung der Formel (11) auf ein Atom *C*, *H* und O für sich hervorgeht.

2. Bei den Siedpunkten sind die Volume der Dämpfe von *C*, *H* und *O* proportional ihren Atomgewichten.

Die Formel (11) läſst sich folgendermaſsen schreiben:

$$E = \frac{473{,}2\,p - 211{,}02\,q + 722{,}04\,r}{p + q + r} \quad . \quad (13)$$

Und der Dampf eines Körpers $pC + qH + rO$, z. B. der Aetherdampf, läſst sich beim Siedpunkte folgendermaſsen ausdrücken:

Digitized by Google

In Volumen.

$$
\begin{aligned}
4\,C &= \;\;4\,(1+473{,}22\,c = 2{,}732) &= 10{,}928\\
10\,H &= 10\,(1-211{,}02\,c = 0{,}2276) &= \;\;2{,}276\\
1\,O &= \;\;1\,(1+722{,}04\,c) &= \;\;3{,}642\\
 & & \overline{16{,}846}\\
 & & 15)\;\overline{\;\;1{,}123}
\end{aligned}
$$

Vol. Aetherd. b. 33°,65.

In Centigraden.

$$
\begin{aligned}
4\,C + 473{,}22 &= + 1892{,}88\\
10\,H - 211{,}02 &= - 2110{,}20\\
1\,O + 722{,}04 &= + \;\;722{,}04\\
 &\;\;\;\overline{+\;\;504{,}72}\\
15) &= \;\;\;\;33{,}64.
\end{aligned}
$$

Rotterdam d. 5. August 1849.

XVI. *Ueber die specifische Wärme und latente Schmelzwärme des Broms und die specifische Wärme des starren Quecksilbers; von Hrn. V. Regnault.*

(*Ann. de chim. et de phys. Ser. III. T. XXVI. p.* 268.)

Hr. Andrews hat kürzlich die specifische Wärme des flüssigen Broms zwischen 10° und 50° bestimmt, und sie ungefähr zu 0,107 gefunden (Poggendorff's Ann. Bd. 75, S. 335). Das Product dieser Zahl in das von den Chemikern angenommene Atomgewicht 489,1 ist 52,3 d. h. viel beträchtlicher als 42, der gröſste Werth, den ich für dieses Product bei allen von mir untersuchten Körpern gefunden. Da das Brom bei der Temperatur 50° seinem Siedpunkt unter gewöhnlichem Druck der Atmosphäre sehr nahe kommt und es zwischen 10° und 50° eine bedeutende Ausdehnung erleidet, so darf das von Hrn. Andrews erhaltene Resultat nicht auffallen; es ist klar, daſs man, um die specifische Wärme des Broms mit der anderer Körper zu vergleichen, dieselbe am starren Brom bestimmen müsse.

Digitized by Google

Unter den einfachen Körpern, mit denen ich bei meinen ersten Untersuchungen operirte, ist indeſs einer, das Quecksilber, dessen Wärmecapacität, bestimmt für den flüssigen Zustand, mit dem Gesetz übereinstimmt, denn das Product dieser Wärmecapacität in das Atomgewicht ist 42,1. Diese Thatsache machte es sehr wahrscheinlich, daſs die specifische Wärme des flüssigen Quecksilbers wenig abweiche von der des starren. Es schien mir daher nöthig, mich durch directe Versuche davon zu überzeugen.

Die specifische Wärme des flüssigen Phosphors weicht von der des starren nicht sehr ab, denn es wurde für die Wärmecapacität dieses Körpers gefunden:

Starrer Phosphor	
Bei meinen Versuchen zwischen — 77°,75 und + 10° . .	0,1740
Bei Hrn. Person's Versuchen zw. — 21° und + 7° [1]) . .	0,1788
Bei meinen älteren Versuchen zw. + 10° und + 30° . . .	0,1887
Flüssiger Phosphor.	
Bei Hrn. Desains's Versuchen zw. + 45° und + 50° [2]) . .	0,2006
Bei Hrn. Person's Versuchen zw. + 44°,2 und 51° [3]) . .	0,2045

Wie man sieht, nimmt die Wärmecapacität des Phosphors beständig zu mit der Temperatur und in dieser Zunahme findet sich im Moment der Schmelzung des Körpers kein Sprung, oder, wenn in der Curve, welche die Wärmecapacität des Phosphors vorstellt, eine Discontinuität vorhanden ist, ist sie wenigstens nicht beträchtlich.

Die Versuche, deren Resultate ich angeben will, wurden angestellt mit einem kleinen Calorimeter, bestehend aus einem Cylinder von sehr dünnem Glase, in welchen immer ein gleiches Volum Wasser gebracht wurde. Mit diesem Calorimeter, das unter dieselben Umstände, wie bei wirklichen Versuchen versetzt wurde, machte man mehre Erkaltungsversuche, bei denen das darin enthaltene Wasser veränderliche Temperaturdifferenzen in Bezug auf die

1) *Ann. de chim. et de phys. Ser. III. T. XXI. p.* 318. (Annalen Bd. 74, S. 511.)

2) *Ibid. T. XXII. p.* 439 (Ann. Bd. 70, S. 315.)

3) *Ibid. T. XXI. p.* 321 (Ann. Bd. 74, S. 515.)

umgebende Temperatur darbot. Dadurch ergab sich, daſs die Erkaltungscurve im Allgemeinen so wenig von der geraden Linie abwich, daſs man diese letztere Linie für sie nehmen konnte, wenn zwei hinreichend entfernte Punkte durch Versuche bestimmt worden waren.

Sobald der Körper, dessen Wärmecapacität man bestimmte, das Wasser des Calorimeters erwärmte, gab man diesem Wasser eine etwas niedrigere Temperatur als die der Umgebung, so daſs die Endtemperatur des Wassers nur wenig die Temperatur des umgebenden Mittels überstieg. Bewirkte dagegen dieser Körper eine Erniedrigung der Temperatur des Calorimeters, so gab man dem Wasser eine höhere Temperatur als die der Umgebung, damit die Temperatur des Wassers am Ende des Versuchs etwas niedriger war als die umgebende Temperatur. In beiden Fällen verfolgte man drei Minuten lang vor der Eintauchung des Körpers die Erwärmung oder Erkaltung des Wassers. Dieſs gab einen ersten Punkt der geraden Erkaltungslinie, mittelst welcher man die Wärme-Gewinne oder -Verluste des Calorimeters, während der Dauer des Versuchs, in Bezug auf das umgebende Mittel, berechnete. Nach der Eintauchung zeichnete man von Minute zu Minute die Temperatur des Calorimeters auf, bis die Temperaturdifferenzen sich mehre Minuten lang vollkommen constant erwiesen; dann notirte man die während fünf Minuten erfolgende Erkaltung oder Erwärmung und leitete aus dieser Beobachtung einen zweiten Punkt der Erkaltungslinie ab. Mittelst der Temperaturbeobachtungen, die man, während der Körper seine Wärme an das Wasser abgab, von Minute zu Minute machte und mittelst unserer Erkaltungslinie war es leicht, die Wärme zu bestimmen, welche das Calorimeter in jeder Minute dem umgebenden Mittel nahm oder gab. Machte man die Summe der Gewinne und zog dann die Summe der Verluste davon ab, so erhielt man die Berichtigung, die man an dem Unterschied der zuerst und zuletzt am Calorimeter zu beobachtenden Temperatur anzubringen hatte, um die Erwärmung oder Erkaltung zu be-

Digitized by Google

kommen, die allein durch den Wärme-Gewinn oder -Verlust des auf seine Wärmecapacität untersuchten Körpers erzeugt worden war. Die angenommene Endtemperatur war diejenige, von welcher aus man den letzten Erkaltungsversuch während fünf Minuten machte.

Der Wasserwerth des Calorimeters, des darin enthaltenen Wassers, des darin eingetauchten kleinen Umrührers und kleinen Thermometers wurden bestimmt, indem man die Temperatur-Erhöhung maſs, die ein bis 100° erwärmtes Gewicht Quecksilber hervorbrachte. Das Quecksilber war enthalten in einem Kügelchen von dünnem Glase mit ausgezogenem Halse, mittelst dessen man das Kügelchen transportirte und im Calorimeter bewegte.

Gewicht des Quecksilbers im Calorimeter	210grm,559
Gewicht des Glaskügelchen, weniger das des nicht eingetauchten Stücks des Stiels	4 ,896.

Bei allen Versuchen, deren Resultate hier angegeben werden, wurde die Wärmecapacität des Glases als constant und als gleich 0,1977 angenommen, die des Quecksilbers zwischen + 10° und + 100° zu 0,03332.

Das Kügelchen wurde in eine mit Quecksilber gefüllte Glasröhre eingetaucht gehalten und mitten in den Dampf des siedenden Wassers gebracht; man lieſs es eine halbe Stunde lang darin, ehe man es in das Wasser des Calorimeters tauchte. Zwei Versuche ergaben Folgendes:

		I.	II.
Temperatur des Quecksilbers im Moment der Eintauchung	$T=$	99°,65	99°,65
Anfangstemperatur des Calorimeters	$t=$	8 ,44	10 ,72
Endtemperatur desselben	$t'=$	14 ,41	16 ,00
Temperatur-Erhöhung (berichtigt)	$\Delta t=$	5 ,6241	5 ,4865
Wasserwerth des Calorimeters, abgeleitet aus dem Versuch		119 ,92	120,63.

Für den Wasserwerth des Calorimeters habe ich das Mittel aus diesen beiden Resultaten genommen, nämlich: 120,275.

Dasselbe Kügelchen wurde in starrer Kohlensäure erkaltet; man lieſs es etwa eine halbe Stunde darin, stampfte

Digitized by Google

die Kohlensäure zusammen und ersetzte das, was verdampfte. Die dem Calorimeter vom Quecksilber abgegebene Wärme bestand aus:

1) der Wärme, die nöthig war, um die Temperatur des starren Quecksilbers von — 77°,75 auf — 40°, seinen Schmelzpunkt, wie ich annehme, zu erheben;

2) der latenten Wärme, welche das Quecksilber verschluckt, um aus dem starren Zustand in den flüssigen überzugehen;

3) der Wärme, erforderlich um das flüssige Quecksilber von — 40° auf die Temperatur t' zu erheben;

4) der Wärme, welche die Glashülle aufnimmt, um seine Temperatur von — 77°,75 bis t' zu erhöhen.

Hier die Data dieser beiden Versuche:

T	— 77°,75	— 77°,75
t	13 ,61	18°,03
t'	4 ,61	7 ,91
Δt	10 ,2262	10 ,5170
Gesammtwärme, aufgenommen von 100 Grm. Quecksilber	5 ,4893	5 ,6410
Davon abgezogen die latente Schmelzwärme, die nach Person ist	2 ,820	2 ,320
ergiebt sich	2 ,6693	2 ,8210

für die Wärme, die 100 Grm. Quecksilber aufnehmen, um ihre Temperatur von — 77°,75 auf t' zu erheben, abgesehen von der Schmelzwärme. Dieſs giebt für die specifische Wärme des Quecksilbers zwischen diesen Temperaturgränzen:

0,03241 0,03293.

Das Quecksilber war innerhalb eines Intervalls von 37°,75 Graden starr, und innerhalb eines Intervalls von 45 bis 48 Graden flüssig. Nimmt man an, in diesem letztern Intervall sey seine specifische Wärme zwischen + 10° und 100° dieselbe geblieben, so erhält man die vom starren Quecksilber absorbirte Wärme, wenn man von den vorstehenden Wärmemengen diejenigen abzieht, die das flüssige Metall absorbirt. So erhält man:

1,1838 1,2256,

Digitized by Google

was für die Wärmecapacität des starren Quecksilbers zwischen — 40° und — 77°,75 ergiebt:

0,03136 0,03247.

Das Mittel 0,03192 ist merklich kleiner als die Zahl 0,03332, die ich für die Wärmecapacität des flüssigen Quecksilbers zwischen + 10 und + 100° gefunden habe.

Zwischen den beiden Werthen 0,03136 und 0,03247 herrscht ein Unterschied, der auf $\frac{1}{30}$ des gesammten Werthes steigt; eine gröſsere Genauigkeit darf man bei Versuchen dieser Art kaum erwarten, da der vom starren Quecksilber absorbirte Antheil Wärme kaum $\frac{1}{5}$ von der gesammten Menge beträgt, die dieser Körper bei unserem Versuche aufnimmt, und auf ihn fallen alle Fehler.

Specifische Wärme des Blei zwischen — 77°,75 und + 10°.

Die specifische Wärme des Blei zwischen + 10° und 100° fand ich zu 0,03140; zwischen — 77°,75 und + 10° ist sie bedeutend geringer, nämlich 0,03065, wie folgender Versuch es zeigt. Das Blei war in Gestalt eines dicken Cylinders an einem sehr dünnen Eisendraht aufgehängt:

Gewicht des Blei . . .	$152^{grm},30$
T	— 77°,75
t	14 ,19
t'	10 ,85
Δt	3 ,4384
Specifische Wärme . .	0 ,03065.

Specifische Wärme und Schmelzwärme des Broms.

Das Brom war aus mehrmals umkrystallisirten und von jeder Spur von Jod freiem Bromkalium gewonnen. Gemengt mit dem Doppelten seines Gewichts an Manganhyperoxyd ward dieses Bromid in einer Retorte durch Schwefelsäure zersetzt. Man reinigte es durch mehrmalige Destillation über geschmolzenes und gepülvertes Chlorcalcium. Sein Schmelzpunkt fand sich bei — 7°,32; Hr. Pierre setzt ihn zwischen — 7 und 8°. Ich machte mit diesem Körper zwei Reihen Versuche.

Beim ersten wog das Brom . . .	$45^{grm},47$
„ „ „ „ Glaskügelchen .	3 ,09.

Digitized by Google

Anfangs bestimmte ich die Capacität des flüssigen Broms zwischen + 11°,57 und + 48°,35. Zu dem Ende wurde das Kügelchen in einer Röhre voll Quecksilber gehalten und in ein groſses Bad von heiſsem Wasser gebracht, dessen Temperatur man streng constant erhielt.

$T = 48^{\circ},35 \qquad t' = 11,57$

$t = 9,83 \qquad \Delta t = 1,7297$

Specifische Wärme des Broms = 0,11094.

Die hier für das Brom gefundene specifische Wärme ist noch etwas gröſser als es Hr. Andrews angiebt; folglich genügt sie dem Gesetz der specifischen Wärmen durchaus nicht.

Dasselbe Kügelchen mit Brom, erkaltet durch ein Kältegemisch von Eis und krystallisirtem Chlorcalcium gab:

	I.	II.
T	− 28°,25	− 22°,26
t	17 ,57	16 ,84
t'	9 ,72	9 ,34
Δt	7 ,6906	7 ,3853
Wärme, absorbirt von 100 Grm. Brom .	19 ,8320	19 ,1100

Ein Versuch in starrer Kohlensäure endlich gab:

$T = -77^{\circ},75 \qquad t' = 8^{\circ},79$

$t = 17,90 \qquad \Delta t = 9,4426.$

Wärme absorbirt von 100 Grm. Brom 23,8126.

Bei der zweiten Reihe von Versuchen

wog das Brom . . . $40^{grm},124$

„ „ Kügelchen . . 2 ,500.

Ein erster Versuch in heiſsem Wasser gab:

$T = 58^{\circ},36 \qquad t' = 13^{\circ},21$

$t = 10,74 \qquad \Delta t = 1,887.$

Specifische Wärme des Broms 0,11294.

Die hier für das Brom gefundene specifische Wärme ist noch gröſser als die in der ersten Versuchsreihe erhaltene; allein in dieser ging das Brom von + 48° zu + 10° über, während es in der zweiten Reihe von + 58 zu 13° überging. Die specifische Wärme bezieht sich also in die-

Digitized by Google

sem Versuch auf höhere Temperaturen und es ist mithin nicht wunderbar, einen gröſseren Werth für sie zu finden.

Hierauf machte ich einen Versuch mit demselben Kügelchen, das in ein Kältegemisch gestellt, aber darin auf einer höheren Temperatur als der Erstarrungspunkt des Broms gehalten ward

$T = -6°,23$ $\qquad t' = 10°,44$
$t = 10,91$ $\qquad \Delta t = 0,6473.$

Specifische Wärme des Broms 0,10513.

Diese specifische Wärme, die sich immer noch auf flüssiges, aber zwischen den sehr niederen Temperaturen von $-6°,23$ und $+10°,4$ gehaltenes Brom bezieht, ist kleiner als die vorhin bei höheren Temperaturen gefundenen; sie ist sogar kleiner als die vom Hrn. Andrews erhaltene. Indeſs ist zu bemerken, daſs dieser Versuch wegen der kleinen Temperaturdifferenz Δt, weniger Genauigkeit verbürgt als die vorhergehenden.

Wie dem auch sey, so können wir doch nach der Gesammtheit unserer Bestimmungen annehmen, daſs die specifische Wärme des flüssigen Broms zwischen $-7°,3$ und $+10°$ ungefähr 0,106, und zwischen $+6°$ und $+14°$ ungefähr 0,108 beträgt.

Der etwaige Fehler in diesen Werthen ist jedenfalls sehr gering und kann keinen nachtheiligen Einfluſs ausüben auf die Anwendung, die wir von ihnen machen werden.

Zwei Versuche mit dem in einem Gemenge von Eis und Chlorcalcium erkalteten Kügelchen, welches starres Brom enthielt, gab folgende Resultate:

	III.	IV.
T	$-9°,19$	$-20°,33$
t	16,79	15,19
t'	10,88	9,17
Δt	6,1299	6,5191
Wärme absorbirt von 100 Grm. Brom	18,1273	19,2075.

Endlich gab ein in starrer Kohlensäure angestellter Versuch:

Digitized by Google

V.

$T = -77°,75$ $t' = 6°,96$

$t = 13,92$ $\Delta t = 8,2449$

Wärme, absorbirt von 100 Grm. Brom: 23,6696.

Aus vorstehenden Versuchen ist es leicht die specifische Wärme des starren Broms bei niederen Temperaturen, so wie die latente Schmelzwärme desselben herzuleiten.

Betrachten wir zuvörderst die Versuche der ersten Reihe und combiniren die im Kältegemisch von Eis und Chlorcalcium erhaltenen Resultate mit dem in starrer Kohlensäure.

Beim Versuch I, im Kältemisch, war die Endtemperatur des Calorimeters 9,72

Beim Versuch II, mit der starren Kohlensäure, war sie 8,79

0,93.

Wäre beim letzten Versuch die Endtemperatur 9°,72 gewesen, so würde die vom Brom absorbirte Wärme um $0,93 \times 0,108 = 0,1004$ gröſser gewesen seyn; sie würde also gewesen seyn 23,9130

Ziehen wir davon ab die beim Versuch I der Kältemischung von Brom absorbirte Wärme . . 19,8320

so bleibt als Wärme, die 100 Grm. starres Brom beim Uebergange von — 79°,75 auf — 28°,25 absorbirt haben 4,0810

Dieſs giebt für die specifische Wärme des starren Broms zwischen — 77°,75 und — 28°,50 0,08245

Combiniren wir in gleicher Weise den in starrer Kohlensäure gemachten Versuch mit dem Versuch II in der Kältemischung, so finden wir:

Für die specifische Wärme des starren Broms zwischen — 77°,25 und — 22°,26 0,08581

Das Mittel beider Werthe ist 0,08413

Machen wir dieselbe Rechnung mit der letzten Reihe: der Versuch in starrer Kohlensäure combinirt mit den beiden Versuchen, die in der Kältemischung gemacht wurden, giebt für die specifische Wärme des starren Broms:

Digitized by Google

Zwischen — 77°,75 und — 9°,19	. . . .	0,08700
Zwischen — 77°,75 und — 20°,33	. . . .	0,08200
		0,08450

Das Gesammtmittel ist 0,08432.

Die Bemerkung, welche wir bei Gelegenheit der Bestimmung der specifischen Wärme des starren Quecksilbers machten, erklärt die ziemlich groſsen Unterschiede, die zwischen den einzelnen eben berechneten Werthen gefunden wurden. Die Summe der Fehler fällt nämlich ganz auf den kleinen Bruch von der gesammten Wärme-Absorption, aus welcher wir die specifische Wärme des starren Broms herleiteten. Man darf also nicht erwarten, eine gröſsere Uebereinstimmung in den Resultaten zu erlangen.

Das Product der specifischen Wärme 0,08432 in das Atomgewicht 489,1 ist 41,2, fällt also innerhalb der Gränzen der Werthe, die ich für dieses Product bei anderen einfachen Körpern gefunden habe. Mithin *leistet das starre Brom dem Gesetz der specifischen Wärmen vollkommen Genüge.*

Berechnen wir jetzt die *Schmelzwärme* dieses Körpers; wir werden sie aus den in der Kältemischung angestellten Versuchen herleiten. Dazu genügt es, von der durch das Brom insgesammt absorbirten Wärme abzuziehen: 1) die Wärmemenge, welche das starre Brom aufgenommen hat, um von der Temperatur T zu seinem Schmelzpunkt — 7°,32 überzugehen, eine Wärme, die durch 0,08432 $(T - 7°,32)$ ausgedrückt wird; 2) die Wärme, die es, im flüssigen Zustand, beim Uebergang vom — 7°,32 auf t' absorbirt hat, und 0,106 $(t' + 7°,32)$ beträgt. Somit haben wir für diese latente Wärme:

I.	. . . .	16,26
II.	. . . .	16,08
III.	. .	16,04
IV.	. .	16,36
	Mittel	16,185.

Digitized by Google

XVII. *Untersuchung über die Wärmestrahlung, Bestimmung des Reflexionsvermögens; von den HH.* F. de la Procostaye *und* P. Desains.

(*Compt. rend. T. XXIV. p.* 684. — Vorläufiger Bericht von der Abhandlung, die nächstens ausführlich in diesen Annalen mitgetheilt werden wird.)

Die Verfasser erinnern an die Untersuchungen von Leslie, welche sich in allen Lehrbüchern der Physik befinden, und an die von Melloni [1]), welche 0,44 für das absolute Reflexionsvermögen des Messings ergeben. Sie beschreiben ihre Beobachtungsmethode, die wesentlich darin besteht, daſs die Ablenkungen des Galvanometers eines thermo-elektrischen Apparats bestimmt werden, wenn successive die directen Strahlen einer Locatellischen Lampe und dieselben Strahlen, nachdem sie an polirten und gut planen Spiegeln aus den zu untersuchenden Substanzen reflectirt worden, auf die Säulen fallen. Sie bezeichnen die Vorsichtsmaſsregeln, die nöthig sind, um so zu genauen Resultaten zu gelangen.

Sie wandten zwei Prüfungsmethoden an, bestehend darin:

1) daſs sie die relativen Reflexionsvermögen zweier Metalle bestimmten, und das des zweiten aus dem als bekannt vorausgesetzten des ersten herleiteten.

2) daſs sie das Reflexionsvermögen des Glases, hauptsächlich bei Incidenzen von 75 und 80°, bestimmten, und damit das Reflexionsvermögen der Metalle verglichen. Diese letzte Methode haben sie nur zur Verification des Reflexionsvermögens des Messings benutzt.

Durch diese verschiedenen Methoden haben sie folgende Resultate erhalten:

1) *Ann. de chim. et de phys. Ser. II. T. XLVIII. p.* 213 und *T. LX. p.* 402 (Ann. Bd. 27. S. 450. u. Bd. 37. S. 212.)

Digitized by Google

1. *Die Wärme-Reflexionsvermögen der Metalle sind sehr beträchtlich.* — Folgende Tafel enthält die Werthe, die beim Einfallswinkel 50°, gerechnet von der Normale, gefunden wurden:

	Absolutes Reflexionsvermögen.
Silberplattirung, gut polirt	0,97
Kupfer	0,93
Messing, durch Hämmern polirt . . .	0,93
Messing, geschlagen, dann durch Reiben polirt	0,92
Kupfer, gefirniſst	0,86
Spiegelmetall, frisch polirt	0,855
Zinn	0,855
Spiegelmetall, etwas angelaufen . . .	0,825
Stahl, gehärtet	0,825
Zink	0,81
Eisen	0,77
Blattsilber, auf Glas geklebt	0,73

Spiegelmetall und Stahl waren nach den gewöhnlichen Proceduren bearbeitet, die zur Erlangung einer möglichst vollkommnen Politur dienen.

Die übrigen Metalle waren weniger hart und ihre Politur weniger vollendet. Zink, Zinn und eins der messingenen Spiegel waren geschlagen und dann einfach durch Reibung polirt; das Kupfer, der andere Messingspiegel und die Silberplattirung waren polirt, anfangs durch Reibung und dann, indem man sie rückseits hämmerte.

Es wurde mit zwei Platten von Spiegelmetall, zwei von Messing und drei von Kupfer operirt; eine dieser letzteren wurde, nachdem sie untersucht worden, gefirniſst, wie es gewöhnlich zur Verhütung der Oxydation geschieht.

Die Polirung der fünf letzten Spiegel (von Messing und Kupfer) geschah durch Reibung, die einen longitudinal, die anderen transversal, was indeſs keine oder fast unmerkliche Unterschiede herbeiführte. Der Eisenspiegel endlich war erhalten worden, indem man einen Stahlspiegel nahm und ihn lange Zeit in einem mit Kohle gefüllten Ofen hin-

Digitized by Google

länglich erhitzte um ihn zu entstählen. Das Verfahren gab eine schuppenlose Oberfläche, die man einfach durch Reibung polirte.

2. *Die Reflexionsvermögen scheinen sich bei Winkeln unter* 70° *nicht mit der Incidenz zu verändern.* — Wenn man 70° erreicht, erleiden sie eine *Abnahme*, die bei 75 bis 80° sehr merklich wird. Bei diesen beiden Winkeln ist das Reflexionsvermögen fast gleich 0,94 des Reflexionsvermögens bei kleineren Incidenzen.

In streiferenden (schieferen) Richtungen ist es unmöglich mit Sicherheit zu beobachten; man kann also nicht wissen, ob die Abnahme bis 90° fortgehe oder ein Minimum habe.

Da das Reflexionsvermögen des *Glases* mit der Incidenz sehr rasch *zunimmt*, so wurde die eben erwähnte *Abnahme* nicht eher anerkannt, als bis sie durch wiederholte Versuche mit verschiedenen Spiegeln von derselben Substanz und von verschiedenen Substanzen, so wie durch successive Reflexion des Wärmebündels an verschiedenen Punkten der Oberfläche bestätigt worden war.

Nachdem diese Arbeit vollendet war, erkannten wir bei einer geschichtlichen Nachforschung:

Daſs Hr. Potter schon angegeben, die Reflexion des *Lichts* sey *geringer* bei gröſseren Einfallswinkeln (Herschel, *Traité de la lumière T. II. p.* 530).

Daſs H. Forbes diesen Satz für die *Wärme* bestätigt hat. Er fügt hinzu, er habe bei Anwendung von Stahl- und Silberspiegeln, *die reflectirte Wärmemenge in dem Maaſse gröſser gefunden als die von Hrn. Potter angegebene Lichtmenge* (etwa 0,66), daſs er vermuthet, die photometrischen Resultate desselben seyen zu klein. (*Proceedings of the Roy. Soc. of Edinb.* 1839 *März.*)

Wir werden uns also bemühen zu sehen, ob, wie wahrscheinlich, Hr. Forbes einige unsere Resultate erlangt habe; da er indeſs durchaus *keinen Zahlenwerth* angiebt, auch kein *absolutes Reflexionsvermögen*, sondern sich mit einer allgemeinen Angabe begnügt und endlich seine Arbeit nicht

Digitized by Google

verfolgt hat, so finden wir darin einen Beweggrund, von der Veröffentlichung unserer Untersuchungen nicht abzulassen.

XVIII. *Ueber die Reflexion der verschiedenen Wärmearten an Metallen; von den HH. F. de la Provostaye und F. Desains.*

(Compt. rend. T. XXVIII. p. 501.)

Die Physiker, die sich mit dem Studium der Wärme beschäftigt haben, scheinen anzunehmen, daſs die Strahlen verschiedener Art sich in gleichem Verhältniſs an polirten Metallen reflectiren [1]).

1) Davon kann man sich überzeugen, wenn man die Augen auf folgende Citate wirft, die wir hier zusammenstellen:

„*Les surfaces métalliques ayant à très-peu près le même pouvoir absorbant pour la chaleur provenant de tous les sources, il en résulte, comme conséquence, que les miroirs métalliques doivent refléchir la même proportion de tout espèce de rayons; c'est, en effet, ce que M.* Melloni *a vérifié directement par plusieurs moyens. En enlevant le réflecteur de la lampe Locatelli, puis la rapprochant de la pile pour que la flamme produisit toujours, par son rayonnement direct et libre, une déviation de* 30 *degrés, puis essayant de cette manière les pouvoirs diathermique des plaques diaphanes déjà éprouvées, ces pouvoirs ont été trouvés les mémes que quand la lampe était munie de son réflecteur métallique. En plaçant horizontalement sur un support disposé entre le diaphragme et la pile, un plan métallique, remontant la source, et inclinant l'axe de la pile de manière qu'elle ne pût recevoir que la chaleur réfléchie par le disque, puis essayant, avec cette disposition, les pouvoirs diathermiques des plaques diaphanes pour les rayons du cuivre échauffé à* 400 *degrés ou du cube à* 100 *degrés; ces pouvoirs ont encore été trouvés identiques avec ceux que l'on obtenait quand la chaleur émergente des plaques tombait directement sur la pile sans réflexion intermédiaire (Cours de Physique par Mr.* Lamé 1840. *T. III. p.* 368 *et* 369).

Digitized by Google

Dagegen beweisen die sehr genauen Versuche des Hrn. Jamin, übereinstimmend mit den Formeln des Hrn. Cauchy, daſs die Intensität der Lichtreflecion von der Farbe des angewandten Lichts abhängt. Die zahlreichen Analogien zwischen Wärme und Licht erlauben kaum, eine wesentliche Verschiedenheit in dieser Beziehung anzunehmen. In der That glauben wir durch Versuche bewiesen zu haben, daſs dieser Unterschied nicht existirt und daſs die verschiedenartigen Wärmestrahlen sich in sehr ungleichen Verhältnissen an einem Metallspiegel reflectiren.

Der Gang, welchen wir befolgt haben, ist genau der, den wir früher bei unseren Untersuchungen über das Re-

„. . . *Dans tous ce que nous avons dit des pouvoirs réflecteurs, it n'a pas été question de la nature de la source de chaleur, ou du moins nous n'avons rien dit qui donne à supposer qu'elle ait quelque influence sur ces pouvoirs. Elle n'en a aucun, en effet, quand la réflexion s'opère sur des surfaces métalliques; en d'autres termes, un métall réfléchit toujours la même partie aliquote de la chaleur incidente, quelles qu'en soient l'intensité et la source. C'est que M. Melloni a démontré nettement de la manière suivante.* (Durch eben erwähnte Versuche) (*Traité de Physique de M. Peclet edit. IV. T. I. p.* 387).

„Auf Metallflächen scheint die verschiedene Art der Wärmestrahlen keinen Einfluſs zu haben; auch ist bei ihnen das Emissionsvermögen dem Absorptionsvermögen für alle Arten von Wärme gleich. Dieſs stimmt damit überein, daſs Metallspiegel alle Arten Wärmestrahlen auf gleiche Weise reflectiren. (Gehler, Neues phys. Wörterb. 1841. Bd. X. S, 590.)

„. . . Die Strahlen verschiedener Wärmefärbung haben also dieselbe Reflexibilität. In dieser Beziehung ist also der Parallelismus des Lichts und der Wärme ebenfalls vorhanden." (*Repert. d. Physik, von H. W. Dove* 1841. Bd. *IV.* S. 344.)

„. . . *Ce caractère tout special, réuni au dépoli de la surface et à la projection égale des rayons dans tous les directions, suffit pour montrer qu'on ne saurait attribuer les phénomènes de la diffusion calorifique à la simple réflexion qui se fait uniquement sur les corps polis, dans une seule direction pour chaque rayon incident et avec une intensité constante pour toute espèce de chaleur (Mémoire sur la constance de l'absorption calorifique excercée par le noir de fumée et les métaux etc par M. Melloni, Ann. de chim. et de phys. Ser. II. T. LXXV, p.* 371.) (Ann. Bd. 52, S. 582.)

Digitized by Google

flexionsvermögen der Metalle einschlugen, (*Compt. rend. de l'acad. T. XXIV, p.* 684. Siehe den vorhergehenden Aufsatz). Die Wärmequelle war immer eine Locatellische Lampe; nur operirte man successive mit directen Strahlen und mit denselben Strahlen, nachdem sie bald durch eine Platte von natürlichem schlecht polirtem und mäſsig durchsichtigem Steinsalz, bald durch beruſstes Steinsalz oder durch eine Glasplatte gegangen waren. Der Einfallswinkel betrug etwa 60°. Die Resultate waren folgende:

Versuche mit Spiegelmetall.

Das angewandte Spiegelmetall reflectirte von der directen Wärme einer Locatellischen Lampe 0,80 bis 0,84. Von derselben Wärme, nachdem sie durch eine $0^m,005$ dicke Glasplatte gegangen, reflectirte sie nur 0,74, und nachdem sie durch Steinsalz gegangen, 0,82 bis 0,83.

Versuche mit Silber.

Der Silberspiegel reflectirte von der natürlichen Wärme 0,95 bis 0,96, von der durch $0^m,005$ Glas gegangenen 0,91.

Versuche mit Platin.

Das angewandte Platin reflectirte von der natürlichen Wärme 0,79, von der durch Steinsalz gegangenen 0,77 bis 0,78, von der durch $0^m,005$ Glas gegangenen 0,65 bis 0,66 und endlich von der durch beruſstes Steinsalz gegangenen 0,83.

Wir haben gleichfalls einige Versuche gemacht mit den Platten von Gold und mattem Silber, die uns zu der Arbeit über die Wärmediffusion dienten [1]). Der Antheil der einfallenden Wärme, welchen diese Platten zur Säule zurücksenden, wenn diese in Richtung der regelmäſsigen Reflexion aufgestellt ist, ist äuſserst verschieden, je nachdem die Wärme zuvor durch Glas oder durch beruſstes Steinsalz gegangen ist.

Aus diesen Zahlen geht hervor, daſs diejenige Wärme,

1) *Compt. rend. T. XXVI. p.* 212. (Ann. Bd. 74, S. 147).

welche am leichtesten das Glas durchdringt, in kleinerem Verhältniſs an den von uns untersuchten Metallen reflectirt wird, und dagegen die Wärme, die in gröſserer Menge durch beruſstes Steinsalz geht, sich reichlich an denselben Metallen reflectirt. Eine strenge Folgerung aus diesen Versuchen ist: daſs ein von einem Metallspiegel reflectirtes Wärmebündel im Allgemeinen eine ganz andere Zusammensetzung hat als das eingefallene Bündel und daſs es also beim Durchgang durch diathermane Substanzen nicht denselben Verlust erleidet. In der That haben wir dieſs direct auf folgende Weise ermittelt. Wir haben bestimmt:

1. Den Intensitätsverlust, welchen die Wärme einer Locatellischen Lampe beim Durchgang durch eine $0^m,005$ dicke Glasplatte erleidet.

2. Den Verlust, welche die Wärme derselben Quelle, nachdem sie zwei Mal an parallelen Metallspiegeln reflectirt worden, beim Durchgang durch dieselbe Glasplatte erlitt.

Im ersten Fall lieſs die Glasplatte 0,44 der einfallenden Wärme durch, im zweiten nur 0,33 bis 0,34.

Diese beiden Methoden geben also übereinstimmende Resultate, und wir halten es also für festgestellt, daſs die verschiedenen Wärme-Arten sich an vielen, wahrscheinlich an allen Metallen, ungleich reflectiren, und daſs die Reflexion an polirten Metallen das Verhältniſs der Wärme, aus denen das einfallende Bündel bestand, abändert.

Digitized by Google

XIX. *Ueber die Temperatur der Quellen im Salzkammergut und dessen nächsten Umgebungen; von Friedrich Simony.*

(Uebersandt vom Hrn. Verf. aus den Berichten üb. d. Mittheil. von Freunden d. Naturwiss. in Wien, Bd. V. S. 258.)

Zur besseren Uebersicht dient die folgende Tabelle, welche in der ersten Columne die Höhenregion der untersuchten Quellen, in den vier nebenstehenden Spalten die Temperatur derselben, und zwar je nach den vier Hauptweltgegenden, gegen welche das Terrain der einzelnen Quellen abdacht, und endlich in der letzten die durchschnittliche Wärme der Wässer gleicher Höhe angiebt. Die in Klammern geschlossenen Temperaturen sind als abnorme zu betrachten, und werden getrennt von den allgemeinen Resultaten für sich besprochen werden.

Meereshöhe in Wiener Fuſs.	Temperatur in Graden Reaumur.				
	Nord.	Süd.	Ost.	West.	Mittel.
1400′—2000′	6,0—4,6° (4,2°)	6,7—6,3° (4,7°)	5,9—5,4° (17,0°)	6,7—4,8° (13,1°)	5,8°
2000′—2500′	4,1—3,8° (18,0°)	5,8—4,7°	5,3°	— —	4,9°
2500′—3000′	3,5—3,2° (2,9°)	5,5—4,4°	5,2—4,1°	— —	4,4°
3000′—3500′	— —	— —	(2,7—1,4°)	— —	—
3500′—4000′	— —	4,1—3,4°	4,4—3,8°	3,8°	3,9°
4000′—4500′	(1,9°) 3,9°	4,4—3,3°	(1,2—0°) 3,2°	— —	3,6°
4500′—5000′	3,6—3,3°	2,8°	— —	— —	3,2°
5700′	— —	1,9°	— —	— —	1,9°
7600′	— —	— —	0,9°	— —	—

Bei dem ersten Ueberblick dieser Tabelle, welche aus mehr als 150 zu allen Jahreszeiten im Verlaufe der letzten

Digitized by Google

zwei Jahre gemachten Beobachtungen an 48 Quellen, die über einen Flächenraum von etwa 15 □ Meilen vertheilt sind, zusammengestellt wurde, ergeben sich *beträchtliche Temperatur-Differenzen der Gewässer, welche in einem gleichen Höhenniveau zu Tage treten.* Die Unterschiede sind so bedeutend, daſs, wollte man aus den Wärmegraden einer oder der andern Quelle constanter oder nahe constanter Temperatur, wie es deren viele im Salzkammergut giebt, auf die mittlere Jahreswärme der Gegend schlieſsen, man sich meist ziemlich weit von der Wahrheit entfernen würde. In Beziehung auf die mittlere Jahrestemperatur des Salzkammergutes möge vorübergehend erwähnt seyn, daſs dieselbe im Mittel beiläufig um 0,5° R. höher steht, als in den benachbarten offenen Gegenden, was vorzüglich den verhältniſsmäſsig gelinden Wintern, in welchen nur selten das Thermometer unter 15° R. fällt, zuzuschreiben ist. So hält sich z. B. die mittlere Jahrestemperatur in *Ischl* (1460′) zwischen 6,4 und 8,0° in Hallstatt (1620′) zwischen 6,2 und 7,5°, während sie in dem nur 20—30 Minuten nördlicher gelegenen *Kremsmünster* (1196′) im Mittel auf 6,6° R. steht. Als mittleres Resultat der Jahreswärme der tieſsten zwischen 1400—2000′ gelegenen Thalregion des hier umfaſsten Terrains dürfte sich 7,2—6,8° R. herausstellen, während das Wärmemittel aller, derselben Region angehörigen beobachteten Quellen nur 5,8° R. beträgt. *Im Durchschnitt steht also die Temperatur der Quellen in den Thalgründen und nächst angränzenden Theilen der Kalkgebirgsgehänge des Salzkammergutes unter dem Mittel der Lufttemperatur.*

Dieses Resultat ist ganz entgegengesetzt jenem, welches man *in den Urgebirgsgegenden* erhält, wo *die Quellen durchschnittlich wärmer* sind, *als das Mittel der Luftwärme.* Die starke Zerklüftung, Durchhöhlung und steile Abdachung der Kalkmassen, in welchen die in hohen kalten Regionen sich ansammelnden Wässer einen schnellen Verlauf nehmen und die Erwärmung des weiſsen oder grauen Felsbodens durch die Sonnenstrahlen nicht so bedeutend und we-

Digitized by Google

gen der geringern Leitungsfähigkeit des Kalksteins auch nicht so tiefgreifend ist, wie bei den compacten, meist sanft abdachenden, dunkelfarbigen, stärker Wärme leitenden Urgebirgen, in denen die Gewässer gewöhnlich näher der Oberfläche zu verlaufen genöthigt sind, dürften diese Thatsache ziemlich genügend erklären.

Vergleicht man in der vorgehenden Tafel die Temperaturen von Quellen gleicher Höhe, aber von verschiedener Lage ihres Ausfluſspunktes, so ergiebt sich, *daſs die gegen Süden hervorbrechenden Wässer durchschnittlich um* 1,2 — 1,5° *R. wärmer sind als die der nördlichen Gehänge,* was einerseits einen Maſsstab für die Wirkung der verschieden einfallenden Sonnenstrahlen auf den Felsboden giebt, anderseits wohl auch erkennen läſst, *daſs die verschiedenen Tiefen der innern Gebirgsmasse, durch welche die einzelnen Quellen verlaufen, keine so groſsen Unterschiede in der Temperatur der letztern hervorrufen, als man nach der bestehenden Theorie der Chthonisothermen vermuthen sollte.* Bei den vielen im Nordfuſs des Dachsteingebirges hervorbrechenden Wässern, die sich theilweise mitten in dem 5000 — 8500′ hohen, über 4 Stunden breiten karstähnlichen Plateau ansammeln, in ihrem weitern Verlaufe mithin die innersten, also auch wärmsten Theile des Gebirgsstockes durchwandern müssen, ist doch der Einfluſs erhöhter Erdwärme durchaus gar nicht wahrnehmbar. Die Quellen halten sich in der Meereshöhe von 1601 — 1630 im Sommer und Winter zwischen 4,8 — 5,6° R. Nur in der sehr warmen Jahreszeit fällt die Temperatur bei einzelnen derselben bis auf 4,2° R. herab. Vorzüglich ist dieſs bei dem *Hirschbrunn* am Hallstätter See der Fall, welcher von December bis März constant die Temperatur von 5,6° R. behält, mit dem Eintritt des Thauwetters aber kälter wird und im Juli und August, wo auch Gletscherwässer der Quelle sich beigesellen, bis auf 4,2° herabsinkt. In den Kalkgebirgen dürfte nach den hier gegebenen Beobtungsresultaten demnach die Annahme eines ausgezeichneten Gelehrten, daſs die in mächtigen Gebirgsstöcken hoch

Digitized by Google

aufsteigenden Chthonisothermen hoher Wärmegrade allein im Stande seyen, Atmosphärwässer in ihrem einfachen Ablaufe durch das Gebirgsinnere schon in Thermen zu verwandeln, keine Anwendung finden, ja die hier erwähnten Thatsachen sind dieser Theorie so wenig entsprechend, daſs man genöthigt wird, die Wärmezunahme von der Gebirgsoberfläche nach dem Gebirgsinnern überhaupt geringer zu halten, als dieſs bisher geschehen ist. Wenn man die Ausdehnung der Masse des *Dachsteingebirges*, die Dauer des Verlaufes seiner Wässer von ihrem ersten Sammelorte bis zum Hervortreten als Quelle, die Verklüftungsweise und Schichtenneigung der Formation und endlich die Temperatur der Quellen gleichzeitig in Rechnung bringt, so ist *in dem genannten Gebirge eine Temperaturzunahme von je* 1° *R. von der Oberfläche nach dem Innern zu wohl kaum in geringerer Tiefe als in je* 350—400′ anzunehmen.

Beachtenswerth erscheint endlich noch in gegebener Tabelle *das Verhältniſs der Temperaturabnahme der Quellen bei zunehmender Höhe ihres Austrittspunktes.* Für die Höhe zwischen 1400—2000′ ergiebt sich die Mitteltemperatur von 5,8° R., für die Höhe zwischen 4500—5000′ dagegen 3,2° R., auf eine absolute Höhendifferenz von 3000′ also nur eine Verminderung der Temperatur um 2,6° R. oder *bis zu der Höhengränze* von 5000′ für 1° R. *Temperaturabnahme* 1150 *Wien. Fuſs Höhenzunahme.* Läſst man das aus unmittelbaren Beobachtungen hervorgegangene Jahresmittel der Lufttemperatur der Thalregion des Salzkammergutes auſser Acht, da dasselbe wohl auch mehr als abnorm zu betrachten ist und *nimmt man die mittlere Quellentemperatur als wahres Mittel der Jahreswärme derselben Höhenregion, so ergiebt sich eine viel langsamere Abnahme der durchschnittlichen Wärme in den Hochgebirgsgegenden von deren Thalböden bis zur Höhe von* 5000′ *als im Allgemeinen* (für 1° R 700—800′) *angenommen wird.* So different von der letztern Annahme, welche fast durchgängig bloſs auf Sommerbeobachtungen beruht, die hier angeführten Resultate erscheinen, so stimmen dieselben anderseits

Digitized by Google

mit den in neuester Zeit erhaltenen Ergebnissen der durch J. Prettner in verschiedenen Höhenpunkten Kärntens eingeleiteten, durch das ganze Jahr mit groſsem Fleiſse gemachten Temperaturbeobachtungen vortrefflich überein, nach welchen die Jahreswärme von 1400′ bis zur Höhe von 5000′ nicht mehr als um 3,0 — 3,5° (für 1° R. Wärmeabnahme 1200 — 1030 Höhenzunahme) fällt und erst über der Linie von 5000′ rascher abnimmt.

Entsprechend diesem letztern Ergebniſs zeigt sich auch das Resultat einer am 30. October 1844 in der Höhe von 5700′ gemachten Quellenbeobachtung. Der *Kampenbrunn* am südlichen Fuſs der Bischofmütze (7700′) einem Ausläufer des Dachsteingebirges gelegen, hatte an dem bezeichneten Tage die Temperatur von 1,9° R. (Luftwärme + 1,0° R.)

Die Temperatur von 0,9° R. eines 7600′ tiefen, der Sonne nur wenig zugänglichen Wasserbassins, welches, im Ostgehänge des hohen Gjaidsteins (8650′) befindlich, in so fern als Quelle betrachtet werden muſs, da es, obgleich in einem sehr zerklüfteten Felskessel angesammelt, selbst zu einer Jahreszeit, in welcher kein Schnee mehr auf den höheren Theilen des Gjaidsteins liegt, sein Niveau nicht merklich ändert, ist vielleicht bezeichnend für den mittleren Wärmegrad des Bodens zu nehmen, welchen der letztere bis zu Ende des Sommers in der Tiefe von 10′ angenommen hat.

Nun noch Einiges *von den abnormen Quellen*, deren Temperatur in der Tabelle in Klammern geschlossen erscheinen.

Daſs das sogenannte „*warme Wasser*" am südwestlichen Ufer des untern Hallstädter Sees (1600′) gelegen, in einer mehrerer hundert Klafter betragenden Längenausdehnung zu Tage tritt, eine Temperatur von 8 — 17° R. zeigt, je nachdem es mehr oder weniger mit Seewasser gemengt ist, daſs dasselbe keine besonderen Bestandtheile erkennen läſst, jedoch stellenweise von Gasentwickelung begleitet wird, welche sich hie und da selbst noch einige Klafter

Digitized by Google

seeeinwärts kundgiebt, daſs diese Therme ihren Wärmegehalt wahrscheinlich einer tief unter das Niveau des Sees hinabreichenden ausgedehnten Gebirgsspalte zu danken hat, wurde bereits bei einer andern Gelegenheit erwähnt; es möge nur noch beigefügt werden, daſs ich nachträglich die Spur einer relativen Therme von 10° (welche höchst wahrscheinlich mit der vorigen einen ganz gleichen Ursprung hat) auch im obern Hallstätter See und zwar unmittelbar aufwärts der Einmündung des Gosaubaches, in einer kleinen Felsbucht ebenfalls ganz am Rande des Sees im Winter 1847 beobachtet habe.

Eine ähnliche *Therme* von 16 — 18° R. ohne besondern Geruch und Geschmack findet sich im steirischen Salinenbezirk Aussee im Nordgehänge des Grimming bei Grubeck (2500′) nächst Mitterndorf. Sie kommt im Niveau eines kleinen Baches zu Tage, ist von einer kleinen Badhütte umschlossen und wird zeitweise benutzt.

Eine kleine *warme Schwefelquelle* (1450′) beobachtet man am Wege von Mitterweiſsenbach bei Ischl nach Auſserweiſsenbach am Attersee, dicht an der Straſse. Sie scheint schon längere Zeit bekannt zu seyn, denn es ist zu ihrer Ansammlung ein kleines Becken in den Felsgrund ausgehauen und dasselbe mit Bretterstücken verdeckt. Am 2. September 1848 zeigte das stark nach Hydrothiongas riechende Wasser in dem Steinbecken 13,1° R. bei 10,0° Lufttemperatur.

Höcht interessant sind die *kalten Quellen auf dem Ausseer Salzberg* am Ost- und Nordabfall des 5420′ hohen Sandling, welcher in der Gränzscheide Oestreichs und Steiermarks liegt. Es muſs im Vorhinein erwähnt werden, daſs die sämmtlichen nachfolgend erwähnten Wässer theils aus mächtigen mit Holzvegetation mehr oder weniger bedeckten Trümmergehängen, theils aus Felsenmassen hervortreten, welche auf die groſsartigste Weise zerklüftet sind und stellenweise, vorzüglich in dem sogenannten *Rothenkogel*, einer niedrigeren Parthie des Sandling, von 1 — 10′ breiten, mehrere hundert Fuſs langen und tiefen Spalten

Digitized by Google

durchzogen werden, welche als klaffende Felsschlünde die
Gebirgsoberfläche durchkreuzen und die Wanderung auf
dem genannten Kogel ziemlich gefährlich machen, da sie
stellenweise durch Vegetation verdeckt sind.

Die gröſste dieser kalten Quellen befindet sich auf dem
Moosberg (3235) ganz nahe über dem Berghaus. Sie hat
Sommer und Winter, bei trocknem und nassem Wetter
constant die Temperatur von 2,7° R. Selbst in den käl-
testen Monaten verringert sich die Wassermenge nicht be-
deutend. Etwa 100 Schritte aufwärts ist ein zweiter Was-
serausfluſs, welcher gewöhnlich trocken ist, aber (nach
Hrn. Engelb. Baumgartner's Angabe) die merkwürdige
Eisenschaft hat, 6—8 Tage nach eingetretenem starken
Thauwetter oder in gleicher Zeit nach einem heftigen oder
lang anhaltenden Regen plötzlich überzuströmen. Wahr-
scheinlich sind diese beiden Quellenmündungen die ver-
schieden hoch gelegenen Abflüsse eines einzigen ausgedehn-
ten Wasserbassins im Innern des Gebirges, in welchem die
verschiedenen Sammelwässer ihre Temperatur stets ausglei-
chen, bei gewöhnlichem Stande ihren Abfluſs in der un-
tern Quelle finden und nur, wenn nach lange anhaltenden
auſserordentlichen Zuflüssen das Niveau bis zum obern Ab-
fluſs gestiegen ist, was die angegebene Zeit von 6—8 Ta-
gen bedarf, auch da ihren Ablauf nehmen.

Einige hundert Klafter nordwärts vom Moosberg und
135′ über der vorigen Quelle, also in einer Meereshöhe
von 3370′ liegt der *neue Wasserstollen.* Das aus demsel-
ben flieſsende Wasser zeigte am 21. September 1848 bei
7,0° R. Lufttemperatur 1,4° R. Im Stolleneingang hatte
die herausströmende Luft 2,4° R.

In einer Meereshöhe von 3496′ liegt der *Wasserauf-
schlag vor dem rothen Kogel.* In demselben hatte das Was-
am oben erwähnten Tage die Temperatur von 1,9° R. bei
einer Lufttemperatur von 8,7° R. Hundert Schritte ein-
wärts der Mündung dieses Wasserstollens bildet sich im
Winter eine beträchtliche Eismasse, welche gewöhnlich erst
Ende August sich verliert.

Digitized by Google

Eine *das ganze Jahr fortdauernde Eisbildung findet jedoch im Wasseraufschlag hinter dem rothen Kogel statt.* Dieser Stollen, 3620′ über dem Meere gelegen, geht anfangs durch Steingetrümmer, dann durch festen Fels des rothen Kalksteins, welcher den Rothenkogel zusammensetzt. Aus den Spalten, welche den Fels durchsetzen, sickert Wasser herab, welches, wie es in die Stollenhöhlung tritt, noch die Temperatur von 1,0—1,2° R. zeigt, beim Herabrieseln und Abtropfen über die Felswände aber so abgekühlt wird, daſs es schon theilweise an den letztern, mehr aber noch auf dem Boden des Stollens zu Eis erstarrt. Am stärksten geht die Eisbildung etwa 300 Schritte einwärts der Stollenmündung vor sich. Hier war am 2. September 1848 das Eis auf dem Boden 3 — 4″, an den Wänden ½ — 1″ dick, die Lufttemperatur an dieser Stelle betrug 0,6°, während das Thermometer im Freien 9,3° R. zeigte. Die Luftströmung von Innen gegen die Stollenmündung heraus, war an dem bezeichneten Tage so beträchtlich, daſs man das Grubenlicht vor dem Verlöschen wahren muſste.

In demselben Gehänge, aber nur etwas nördlicher und um 110′ höher als der vorige Punkt, befindet sich der *Ursprung des Steinbergbrunnens,* eine ziemlich mächtige Quelle von 4,4° R. Temperatur. Einige 100 Schritte in gleicher Richtung aufwärts tritt die *Quelle der Ausseer Sandlingalpe* (3800′) mit einer Temperatur von 3,8° R. zu Tage.

Von der letztern weg übersteigt man einen Felsenkamm, und gelangt an den Nordabfall des Sandling, wo in einer Meereshöhe von 3780′ am Fuſse eines mächtigen Trümmergehänges das *Brendlerbründl* hervorrieselt, welches am 20. November 1846 bei einer Lufttemperatur von + 5,0° und am 30. August 1848 bei einer Luftwärme von 15,3° R. constant 1,8° R. zeigte.

Die groſse Zerrissenheit der Felsmassen des nur 5420′ hohen, ganz isolirten, und schon im Juli vollkommen schneefreien Sandling, welcher das Sammelgebiet der sämmtlichen hier benannten kalten Quellen bildet, und die ihn um-

schlieſsenden aus kolossalen Steintrümmern bestehenden ausgedehnten Schutthalden, aus deren Fuſs die Quellen vorzugsweise hervortreten, dürften hinlänglich die niedrige Temperatur der genannten Wässer erklären. Es ist im höchsten Grade wahrscheinlich, daſs sowohl in den zahlreichen tiefen Spalten der festen Felsmasse des Sandling und Rothenkogels als auch in der Tiefe der mächtigen Schuttgehänge, welche der Luft hinlänglichen Durchzug gestatten, die feinzertheilten Wasseradern durch partielle Verdunstung sich bedeutend abkühlen, ja daſs die Abkühlung so weit gehen kann, daſs sich selbst beträchtliche Eismassen, *Eiskeller* bilden, wie dieselben in groſsen Schuttmassen und starkem Luftzug ausgesetzten Höhlenräumen nicht selten gefunden werden.

Daſs Wasser durch theilweise Verdunstung, von Luftzug hervorgebracht, wirklich in Eis verwandelt werden kann, zeigt die unmittelbare Thatsache im Stollen des Wasseraufschlags hinter dem Rothenkogel. Solche unterirdische Eismassen müssen eine constante Erniedrigung der Temperatur ihrer ganzen Umgebung und so auch der Gewässer, welche von ihnen und über sie abflieſsen, hervorbringen. Am Sandling, wo alle Bedingungen für die Bildung der natürlichen Eiskeller vorhanden sind, dürfte deren Existenz um so weniger in Zweifel zu ziehen seyn, da ohne die Annahme ihres Vorhandenseyns die durchgängig niedrige und constante Temperatur der genannten Quellen sonst kaum genügend zu erklären wäre.

XX. *Ueber Pleomorphie der Titansäure; von A. Breithaupt.*

In dem *Philosophical Magazine and Journal of Science* findet sich eine kurze Notiz vom Hrn. Prof. Miller mit-

Digitized by Google

getheilt, wonach *Arkansit* (s. d. Ann. Bd. 77. S. 302) und *Brookit* für chemisch und krystallographisch identisch erklärt werden, jedoch ohne specielle Nachweisung [1]). Was die krystallographische Identität dieser beiden wesentlich nur Titansäure enthaltenden Mineralien betrifft, so kann ich nicht anders als auf dem bestehen, was a. a. O. S. 304 gesagt ist. Diese zwei Mineralien sind zweierlei Species, die sich ja auch nach Farbe, Strich und specifischem Gewichte nicht vereinigen lassen. Der Brookit spaltet übrigens nach einem Prisma von 104° 12′ gar nicht undeutlich, wenn auch diese Spaltbarkeit mitunter schwierig zu erhalten ist. Von einer gleichen, ja von einer ähnlichen Eigenschaft ist beim Arkansit keine Spur zu finden. Wenn nun aber Arkansit ebenfalls aus *Titansäure* besteht, so kennt man nun von dieser *viererlei* Species. Es verhält sich aber Arkansit zu Brookit in dem rhombischen, wie Anatas zu Rutil in dem tetragonalen Krystallisations-Systeme, nur würde man die beiden letzten viel leichter — freilich nicht auf allgemeinem naturhistorischem, sondern bloſs mathematischem Wege — identificiren können, als die beiden ersten.

1) Vergl. Ann. Bd. 77, S. 591.

Gedruckt bei A. W. Schade in Berlin, Grünstr. 18.

Digitized by Google

1849. ANNALEN *No.* 10.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND LXXVIII.

I. *Ueber die Regenverhältniſse der Alpen; von Hermann Schlagintweit.*

Die atmosphärischen Niederschläge, ihre Masse sowohl als ihre jährliche Vertheilung, sind ein Phänomen, welches mehr vielleicht als irgend ein anderes der Meteorologie von localen Verhältnissen verändert wird. Daher kann der Einfluſs auch der Alpen, dieser so mächtigen Gebirgsmasse, kein unbedeutender seyn.

Der Zweck dieser Abhandlung möge es seyn, jene Modificationen der Regenverhältnisse näher zu betrachten, die von den Alpen zunächst abhängen. Wir werden daher zuerst die Menge und die Vertheilung des Regens im Allgemeinen, dann den Einfluſs der verticalen Erhebung auf die zu erhaltenden Regenmenge zu betrachten haben.

Auſser den schon bekannten ombrometrischen Stationen benutzte ich dazu einige Beobachtungen, welche wir selbst, zwar nur kürzere Zeit, aber correspondirend in verschiedenen Höhen anstellten. Zugleich war es mir sehr erwünscht mit den ersteren eine neue 8jährige Beobachtungsstation am k. k. Salzberge zu Hall (4548 Par. Fuſs) vergleichen zu können. Ich werde sie am Schlusse dieser Untersuchungen mittheilen.

Wenn wir uns die Wirkung der Alpen vergegenwärtigen, so wird uns Folgendes zunächst auffallen. Feuchte, warme Winde, wenn sie mit den Alpen in Berührung kommen, werden ihren Wassergehalt rascher und reichlicher fallen lassen; denn in der Nähe der Alpen und innerhalb derselben nimmt die Regenmenge bedeutend zu, und gerade die groſse Massenhaftigkeit des Gebirges scheint ei-

Digitized by Google

nen nicht geringen Einfluſs darauf zu haben. Schon Dampier [1]) hat auf die Wichtigkeit eines solchen Zustandes aufmerksam gemacht, indem er zeigte, daſs es in gebirgigen Baien mehr regnete als an einzelnen Vorgebirgen, da in den ersteren die Dämpfe sich niederschlagen, ehe sie über die rückwärts liegenden Bergketten gehen können. Aehnliche Einflüsse bleiben dabei nicht selten so local, daſs die eine Seite eines Gebirges ganz andere Regenverhältnisse zeigt als die entgegengesetzte. So beträgt, bereits nach Hutton's [2]) Angaben, die Regenmenge auf der westlichen Seite Englands, welcher die überseeischen Winde zuerst begegnen, weit mehr als im mittleren und östlichen England (Verhältniſs 35 : 25 p. Zoll). Auch zwischen der Süd- und Nordseite der Alpen läſst sich ein ähnliches Verhältniſs nachweisen, indem bei dieser die gröſsere Regenmenge auf die Südseite fällt.

Da die Alpen auf der Süd-Seite vom Meere durch die oberitalienische Ebene getrennt sind, so ergiebt sich aus dem Vergleiche ihrer ombrometrischen Stationen mit jenen Italiens ein Resultat, welches vielleicht eine kurze Erwähnung verdient. Es zeigt sich nämlich hier, daſs es mit der Entfernung vom Meere mehr regnet, weil gerade in dieser Richtung die Mächtigkeit der Alpen so rasch zunimmt. Sie überbieten den Einfluſs der Meeresnähe und machen so für diesen speciellen Fall den sonst so allgemein gültigen Satz unrichtig, daſs die Regenmenge mit der Entfernung vom Meere abnimmt. Es würde mich zu weit führen, wollte ich alle Beobachtungsstationen der Alpen hier einzeln durchgehen. Es genügt zu dieser allgemeinen Betrachtung, die Mittelwerthe für die einzelnen Gruppen anzuführen [3]). Die Regenhöhe ist in par. Zollen und Linien ausgedrückt [4]).

1) *Traité des vents p.* 73. 77.

2) *Edinburgh Transactions I.*

3) Entlehnt aus Berghaus physicalischem Atlas. Meteorol. 10 und 12.

4) Auch Thau, Reif und die Befeuchtung durch vorüberstreichende Nebel bilden einen Theil der wäſsrigen Niederschläge; allein da ihre Masse zu gering ist, die folgenden Werthe zu ändern, so darf ich sie hier wohl übergehen.

Digitized by Google

Tabelle I.

Ort der Beobachtung.	Jahr.	Procentische Vertheilung.			
		Winter.	Frühl.	Sommer.	Herbst.
Südabhang der Alpen	54″ 3‴	20	22	26	32
Nordseite der Alpen	33″11‴	19	20	35	26
Westabhang der Alpen	44″ 3‴	20	24	16	40
Mittel	40″ 0‴				
Südliches Deutschland.	25″ 0‴	18	21	37	24
Nord- u. Mitteldeutschl.	19″11‴	20	23	37	20
Brittische Inseln, Ebene	23″ 0‴	23	20	27	30
Britt. Inseln, Bergland	38″10‴	26	19	25	30

Diese Zusammenstellung zeigt, daſs die Alpen zu den Regionen der reichsten Niederschläge in Europa gehören, die nirgend in ihrer Umgebung, nur in anderen gebirgigen Theilen Europa's Parallelen finden.

Der extremste Punkt, der noch in das Gebiet der Alpen fällt, ist Tolmezzo [1]), wo nach 2jährigen Beobachtungen der Niederschlag 70″ 0,5‴ Linien beträgt, eine Gröſse, die in Europa nur von Coimbra in Portugal [2]) 111″ 6,5‴, und Bergen in Norwegen 83,20″ übertroffen werden, Punkte welche ja ebenfalls dem Einflusse von mächtigen Gebirgen ausgesetzt sind. Auch der berühmte fürchterliche Platzregen zu Genf am 20. Mai 1827 fand am Gebiete der Alpen statt. Es fielen dabei in 3 Stunden 6″ Wasser [3]).

Betrachten wir nun nach diesen absoluten Maximis die angeführten Zahlenwerthe in ihren gegenseitigen Beziehungen. Die Vertheilung in den drei unterschiedenen Gruppen der Alpen verdient vor allem unsere Aufmerksamkeit. In den westlichen Theilen ist noch ein Vorherrschen der Herbstregen bemerkbar, indem diese Partie der Alpen noch zu der allgemeinen Gruppe jener Herbstregen gehört, welche sich besonders im westlichen Frankreich und in England vertreten finden. Auch die Südabfälle der Alpen haben wenig Sommerregen, hier erscheinen sie besonders durch

1) 1783—84. Mannheimer Ephemeriden. Kämtz, I. 477.

2) Zweijährige Beobacht. 1816—17 in Balbi Essai sur Portugal, nach Kämtz Correction. Kämtz Lehrb. I. 465.

3) *Bibliothèq. universelle, XXXV*, 53.

Digitized by Google

den aufsteigenden Luftstrom der Sahara beeinträchtigt. — Gemeinschaftlich allen drei Gruppen ist die groſse jährliche Menge. Da allen Niederschlägen eine Abkühlung feuchter Winde oder eine Mischung wenigstens kalter und warmer Luftmassen [1]) zu Grunde liegt, so lässt sich, entsprechend den gröſseren Niederschlägen, auch eine stärkere Abkühlung von den Alpen ausgehend erwarten.

Es läge daher nicht fern, diese als ein groſses Kältereservoir zu betrachten, in welchem die Dämpfe der darüber streichenden Winde gefällt würden. Es müſste dann für einen Punkt von gegebener Höhe innerhalb der Alpen kälter seyn, als über ebenen Landstrichen in freier Luft.

Der Schnee und die Gletscher, welche die hohen Gipfel der Alpen bekleiden, könnten wohl vor allem eine ähnliche Ansicht hervorrufen. Wir werden durch diese winterlichen Phänomene für die Alpen stets an die niedrige Temperatur bedeutender Höhen erinnert, während wir in einer wärmeren Ebene leicht die Kälte vergessen, die in verticaler Richtung hier noch früher eintritt, als im Gebirge. Wir können darauf mit um so gröſserer Sicherheit schlieſsen, wenn wir sehen, daſs selbst für die einzelnen Theile des Gebirges die Temperatur so sehr von der Massenhaftigkeit abhängt. Sowohl directe Temperaturbeobachtungen als auch das Studium der Vegetationsgrenzen, jener natürlichen Thermometrographen, bieten uns die mannigfachsten Beweise dafür, daſs in mächtigen Gebirgszügen Punkte gleicher Höhe wärmer sind als in niedrigeren Gruppen. Um wie viel mehr muſs dieser Gegensatz bei Vergleichung mit Punkten in der freien Atmosphäre sich geltend machen, da schon isolirte Pics kälter sind als massige Plateaux und Hochthäler gleicher Erhebung.

Und dennoch wurden wir auf den Schluſs geführt, oder vielmehr, dennoch ist es eine Thatsache, daſs die Alpen durch Abkühlung regenbringender Winde eine Vermehrung atmosphärischer Niederschläge hervorrufen.

1) Siehe Hutton Transact. Edimb. Soc. I. 42.

Digitized by Google

Ein Widerspruch, der sich durch folgende Betrachtung löst.

Wenn eine Masse bewegter Atmosphäre eine ruhende trifft, so wird sie sich nur theilweise mit derselben mischen. Bei weitem der gröſste Theil der letzteren wird selbst von der Bewegung mit fortgerissen und vor der ersteren hergetrieben. Der Dämpfe beladene Südwestwind z. B. wird sich daher bis zu einem gewissen Grade seine eigene Temperetur durch Verdrängen anderer Luftmassen zu erhalten suchen, und erst bei gröſseren Temperaturverschiedenheiten, oder bei längerer Berührung erfolgt der Niederschlag [1]). Ganz anders ist es aber, wenn ein fester Körper sich der Windesrichtung entgegenstellt, dessen Berührung unvermeidlich ist; ja selbst die Atmosphäre seiner Umgebung, im allseitigen Ausweichen beschränkt, wird sich mit neuankommenden weit weniger mischen müssen. Diese Wirkung wird dadurch verstärkt, daſs es nicht ein einzelner Kamm ist, der sich den Winden mauerähnlich entgegenstellt. Die Winde haben vielmehr eine Masse von Defiléen zu durchlaufen, müssen dort mit anderer Luft sich mischen und ihr Wasser niederschlagen, ohne daſs wir gezwungen wären, zu Temperaturdepressionen unsere Zuflucht zu nehmen, die nur in der Nähe der Gletscher und auch da nur in beschränkter Ausdehnung vorhanden sind.

Unter den localen und doch wichtigen Erscheinungen möchte ich besonders eine hervorheben: die oft plötzlichen Schneefälle des Frühlings beim Wehen des Föhn (warmen Südwestwindes). Sie beginnen am heftigsten an den Südabfällen der Alpen, ziehen sich, immer abnehmend, über das ganze Gebirge fort, und machen sich selbst am Nordrande noch bemerkbar.

Wir werden sie in achtjährigen Beobachtungen am Hallersalzberg noch deutlich wieder erkennen.

Wie groſs ihr Einfluſs ist, können wir aus folgender Erscheinung beurtheilen, welche wir im Möllthal an der

1) Ueber den Einfluſs der Wirkung auf Niederschläge s. die schönen Untersuchungen von Hutton.

Digitized by Google

Südseite der Centralalpen erfuhren. Beschäftigt nemlich mit Untersuchungen über den Eintritt der verschiedenen Vegetationsepochen, waren wir sehr überrascht, die ersten landwirthschaftlichen Verrichtungen hier später ausgeübt zu sehen als in den nördlichen Thälern der Alpen. Auch die Aufzeichnungen der Vegetationserscheinungen, welche Herr Pfarrer Pacher zu Sagritz (3563′) auf unsere Bitte nach Quetelet's Schema [1]) aufstellt, haben dieſs noch deutlicher in den Blüthenzeiten der ersten Frühlingspflanzen bestätigt. Die Ursache dieser ganz einzigen Erscheinung fanden wir nach weiteren Nachforschungen in den erwähnten heftigen Schneefällen des Frühlings, die sich bis auf die bewohnten Thäler herab erstrecken, und in den nördlichen Theilen der Alpen weit weniger intensiv sind. Diese Schneemassen müssen erst geschmolzen seyn, ehe die Vegetation beginnen kann; daher das aufängliche Zurückbleiben hinter den nördlichen Thälern, was aber nach wenigen Wochen sich wieder compensirt. Eine andere sehr auffallende Erscheinung war die, daſs die gute Erndte der südlichen innern Alpenthäler von nassen, der nördlichen von trockenen Jahren, natürlich nicht im Sinne der Extreme, abhängig ist. Die ersten Nachrichten darüber, welche wir auf Fragen erhielten, waren uns so unerwartet, daſs wir sie einem Miſsverständnisse zuschrieben. Aber der Vergleich mit den schönen, sehr regelmäſsig geführten Säe- und Erndte-Listen einiger gröſserer Landwirthe [2]) haben auch diese sonderbare Erscheinung bestätigt.

In den Eigenschaften der Ackererde und in der geognostischen Beschaffenheit der Unterlage konnte der Grund dafür nicht gesucht werden, denn diese waren für die verglichenen Thäler fast ganz dieselben; bei der im Allgemeinen so groſsen Regenmenge der südlichen Thäler lieſs sich daher ein Zusammenhang gerade im entgegengesetzten Sinne vermuthen. Allein die Vertheilung des Regens innerhalb

1) *Instruction sur l'observation des phénomènes périodiques. Bruxelles* 1840.

2) Ich muſs darunter besonders jene des Herrn Aigner zu Lienz und des Herrn Ortner zu Döllach mit besonderem Danke erwähnen.

Digitized by Google

der einzelnen Jahreszeiten ist die Ursache davon. Die gröſsere Regenmenge südlicher Alpenexpositionen ist vorzüglich durch Frühlings- und späte Herbstregen bedingt, Epochen, die für die Vegetation der Cerealien ohne Bedeutung sind; während die Sommerregen in den südlichen Theilen der Alpen nur 27 Proc., in den westlichen sogar nur 16 Proc. betragen, machen sie in den nördlichen Alpen 35, in Deutschland sogar 37 der jährlichen Menge aus.

Gehen wir nun zu einer neuen Modification der Regenverhältnisse über, zu jenem Einflusse nämlich, den die verticale Erhebung innerhalb der Alpen auf die Regenmenge ausübt; ein Thema, dessen Behandlung um so schwieriger ist, da uns die Configuration der Alpen nur in sehr beschränktem Maaſse erlaubt, länger fortgesetzte ombrometrische Beobachtungen in gröſseren Höhen einzuleiten.

Die Entdeckung Hamilton's [1]) und Heberden's [2]), daſs die im Regenmesser erhaltene Quantität von dem Stande des Instrumentes über dem Boden abhänge, gilt in diesem Sinne wohl nur für die geringen Höhendifferenzen zwischen den freien Erhebungen über dem Boden. In der Höhenscale eines Gebirges lassen die Beobachtungen vielmehr zwei Gruppen erkennen. In der ersten bis zu 5000 Par. Fuſs bemerken wir keine Abnahme der Regenmenge; im Gegentheil, es entstehen hier sogar sehr leicht stärkere Niederschläge, als über den angränzenden Ebenen, dadurch, daſs die Mischung der Luftmassen in der Nähe fester Gegenstände inniger vor sich geht, und ihr Wassergehalt vollständiger abgeschieden wird. Es kann dadurch die Vergröſserung der Regentropfen beim Herabfallen auf tiefere aber vom Gebirge entferntere Punkte leicht ersetzt werden. Die geringe Höhe vieler Regenwolken, mit dieser Region sehr oft zusammenfallend, mag ebenfalls die reichen Niederschläge unterstützen. Ferner darf nicht übersehen werden, daſs hier die Grenze der ausgebreiteten subalpi-

1) *Philos. Transact.* 1765. 163.
2) Ebenda 1769. 359.

Digitized by Google

nen Wälder liegt. Der bekannte Einfluſs gröſserer Waldungen auf die Regenmenge wird gewiſs auch hier nicht zu gering anzuschlagen seyn.

Zwischen 5000 und 6000′, und von da aufwärts, macht sich aber eine Abnahme der Regenmenge bemerkbar; wobei jedoch von vorzüglichem Einfluſs der Umstand seyn mag, daſs die ursprünglich vorhandene Atmosphäre wegen der niedrigeren Temperatur weniger Wasser enthielt, als die an tiefer gelegenen Punkten [1]). Bei einem sehr allgemein vertheilten Regen hatten wir Gelegenheit, diese Verhältnisse an einer Höhenscale von mehr als 5000′ durch correspondirende Beobachtungen zu prüfen. Dieselben wurden an graduirten Regenmessern theils von uns selbst, theils durch die Güte einiger Geistlichen an den betreffenden Orten ausgeführt. Das Mittel der Regenhöhe betrug nach mehreren Beobachtungen für einen Tag gegen 8 Par. Linien.

Die Verhältnisse für die einzelnen Orte waren folgende:

Lienz	= 1	(2311 Par. Fuſs)
Heiligenblut	= 1,08	(4004′)
Johannishütte	= 0,71	(7581′).

Ich glaube, daſs in diesem Falle für Heiligenblut und Lienz die Menge als gleich angesehen werden darf, während auf der Johannishütte eine Differenz allerdings sehr deutlich ist. Jedoch bleiben ähnliche vergleichende Versuche nur unter günstigen Umständen, das heiſst bei sehr allgemeinem, nicht zu heftigem Regen möglich, da sonst die localen Störungen ungemein groſs sind. So fanden wir in einem andern Falle im Thale der Pasterze und in jenem des Pfandelbaches das Verhältniſs von 1 : 2,1, obgleich beide Beobachtungspunkte fast gleiche Höhe (über 7000′) und eine horizontale Entfernung von kaum ¼ Meile hatten.

Die nach oben abnehmende Tiefe des Schnees, welche man in verschiedenen Höhen findet, glaube ich eben-

1) Als Ausnahme muſs ich hier auf einige südlichere Alpenstationen, z. B. den St. Bernhard, aufmerksam machen, wo die Niederschläge bei gleicher Höhe allerdings viel bedeutender sind.

Digitized by Google

falls als Unterstützung dieser Ansicht anführen zu dürfen. Sind auch solche Gröſsen zu veränderlich, um auf ihren absoluten Werth besonderes Gewicht zu legen, so ist ihr gegenseitiges Verhältniſs doch sehr belehrend für die Abnahme des Niederschlages mit der Höhe. Ja, im Anfange der Alpenuntersuchungen hat man den Niederschlag in den höheren Theilen der Alpen häufig zu gering angeschlagen. Wässrige Niederschläge glaubte man in einer Höhe über 10000′ ohnehin niemals erwarten zu dürfen.

Es war uns daher nicht ganz unwichtig, mehrere Male über dieser Höhe anhaltenden Regen zu beobachten [1]). Die Tropfen waren klein und nicht sehr dicht. Ein sorgfältiges Ausleeren des aufgestellten Gefäſses in eine graduirte Glasröhre erlaubte als mittleres Maximum mehrer Beobachtungen einen Niederschlag von 2 Par. Linien in drei bis vier Stunden zu berechnen. Jedoch bleibt hier bei weitem der gröſste Theil des atmosphärischen Niederschlages dem Schnee zuzuschreiben. Ist es auch nicht möglich, an diesen so schwer zugänglichen Punkten Ombrometer regelmäſsig zu beobachten, oder selbst nur einzelne Beobachtungen öfter zu wiederholen, so bietet uns doch die Natur auch ohne directe Experimente oft sehr belehrende Erscheinungen über diese Verhältnisse.

Ein solches Phänomen ist vor allem die Wiederherstellung der Schneedecke auf Alpengipfeln, wenn diese durch zufälliges Zusammentreffen von heiſsen Sommern mit Firnbrüchen oder heftigen Orcanen entfernt wurde. Als ein besonders ausgezeichnetes Beispiel darf ich vielleicht folgendes anführen. Im Jahre 1842 war der Gipfel des Similaun [2]) nach den übereinstimmenden Aussagen der Bewohner der nächsten Thäler ganz schneefrei geworden. Im Jahre 1847 fanden wir durch Sondiren mit einer Stange die Tiefe des Schnees am Gipfel 8′. War auch diese Masse,

1) Auch Zumstein führt einen solchen Fall an. Monte Rosa von Welden. S. 137 u. 156.

2) Im Oetzthale in Tyrol. Nach unserer barometrischen Bestimmung 11135 Par. Fuſs.

Digitized by Google

ein Resultat zwischen sommerlichem Abschmelzen und den Schneefällen des Winters, nicht in einem einzigen Jahre als Rest geblieben, so ist sie doch bedeutend genug, zu zeigen, daſs die atmosphärischen Niederschläge selbst für diese Höhen nicht verschwindend klein sind. Im Allgemeinen kann man daher sagen, daſs die Masse des Niederschlages in horizontaler Richtung mit der Annäherung gegen mächtige Gebirge zunimmt; in verticaler Richtung tritt bis zu 5000′ keine Abnahme ein; von da aufwärts wird die Menge schnell kleiner, verliert sich aber selbst für die höchsten Alpengipfel nie zu einem ganz zu vernachlässigenden Minimum.

Ich kann diese allgemeinen Betrachtungen kaum besser schlieſsen, als durch die Mittheilung einer achtjährigen Beobachtungsreihe über die Regenmengen am Salzbergwerke bei Hall in Tyrol, für deren Zusendung ich der groſsen Güte der k. k. Bergmeister Herren **Lipold** und **Binna** sehr verbunden bin. Ihre schönen Beobachtungen sind nicht weniger werthvoll durch die Sorgfalt und Genauigkeit der Aufzeichnungen, als durch die interessante Lage der Station. Die Beobachtungsjahre sind 18$\frac{38}{39}$ bis 18$\frac{44}{45}$ incl., und das Jahr 18$\frac{46}{47}$.

Die Höhe des Haller Salzberges (Kanzlei; Höhe des Ombrometers und der meteorologischen Instrumente) fanden wir barometrisch = 4548 Par. Fuſs. Andere Bestimmungen sind:

4568	Par. Fuſs von	**Leop. v. Buch** [1]),
4576	- - -	**Binna** [2]),
4663	- - -	**Lipold** [3]).

Der Regenmesser ist mit aller Sorgfalt und Vorsicht auf einer Terrasse des Salinengebäudes, 20′ über dem Boden,

1) Beobachtungen auf Reisen in Deutschland und Italien.

2) 4702 Wien. Fuſs. Nach einer brieflichen Mittheilung vom 24. März 1849.

3) Nach einer schriftlichen Angabe vom 28. September 1848 = 4791 Wien. Fuſs.

Digitized by Google

aufgestellt. Das Instrument hatte einen trichterförmig erweiterten Aufsatz von 4 Wiener Quadratfuſs Oeffnung; der untere Theil, in welchem das Wasser sich sammelte, hatte nur 1 Wien. Quadratfuſs. Die Höhen, die hier abgelesen wurden, muſsten demnach mit 4 dividirt werden, um die wirkliche Regenhöhe zu erhalten. Schneemassen wurden vor dem Ablesen geschmolzen. Die ganze Periode umfaſst 922 Beobachtungen [1]). Ich habe diese Originalangaben aus dem Wiener Maaſs in Werthe verwandelt, welche die absolute Höhe des atmosphärischen Niederschlages in Pariser Zollen, Linien und Zehntellinien ausdrücken. Auf diese beziehen sich demnach die folgenden Zahlenangaben. Bei der Reduction wurde der Wiener Fuſs = 140,13 Pariser Linien angenommen. Für die einzelnen Jahreszeiten habe ich nach Gasparin's Methode [2]) die Quotienten gegeben, welche man erhält, wenn man die jährliche Regenmenge = 100 setzt. Zum Winter sind die Monate December, Januar, Februar, zum Frühling: März, April, Mai u. s. w. gerechnet.

Die Tabelle No. III. enthält die Summe aller Tage, an welchen ein atmosphärischer Niederschlag erfolgte, in der ersten, der Schneetage besonders in der zweiten (kleineren) Spalte.

Tabelle No. IV. giebt die Mittelwerthe, welche sich aus den achtjährigen Beobachtungen ableiten lieſsen. In der letzten Spalte derselben ist die Höhe des Niederschlages angegeben, welche für jeden Tag, an dem es schneiete oder regnete, sich ergab.

Diese Tabelle enthält zur Vergleichung die ombrometrischen Verhältnisse für Tegernsee 2224 Par. Fuſs. Ebenfalls Mittel aus achtjährigen Beobachtungen [3]).

1) Eine kleine Unterbrechung der Beobachtungen war vom 16. — 26. Januar 1843 eingetreten, da das Instrument nach den Angaben des Beobachtungsjournales einer Reparatur bedurfte. Die fehlenden Tage wurden für die allgemeinen Resultate durch Interpolation ergänzt.

2) *Biblioth. univ. Genève* 1838.

3) Aus den Mannheimer Ephemeriden bei Kämtz. I. 460.

In Tab. V. sind die Gruppen der extremsten Regenverhältnisse vereinigt.

Tabelle II.

Höhe des atmosphärischen Niederschlages am Haller Salzberge, 4548 Par. Fuſs.

In Pariser Maaſs.

	18$\frac{38}{39}$.	18$\frac{39}{40}$.	18$\frac{40}{41}$.	18$\frac{41}{42}$.	18$\frac{42}{43}$.	18$\frac{43}{44}$.	18$\frac{44}{45}$.	18$\frac{46}{47}$.
	" ‴	" ‴	" ‴	" ‴	" ‴	" ‴	" ‴	" ‴
November	1 7,9	1 10,6	3 5,7	1 5,5	1 11,3	2 7,6	2 9,6	0 0,0
December	0 9,4	2 9,6	1 8,5	4 8,3	2 11,8	1 3,3	0 0,0	2 0,8
Januar	7 10,9	4 2,9	4 5,8	0 7,5	6 10,6	11 3,1	1 5,5	1 9,1
Februar	0 8,0	1 6,8	4 0,4	0 0,7	1 4,5	3 10,8	4 7,9	5 10,9
März	0 9,8	2 8,9	2 3,5	13 2,3	1 6,9	5 3,0	2 0,5	1 1,1
April	0 7,5	5 1,6	1 11,4	3 4,8	3 2,5	5 6,6	2 2,2	8 4,1
Mai	3 6,1	5 9,3	1 2,5	4 11,6	5 7,9	2 7,8	6 1,8	2 11,7
Juni	3 6,1	7 10,9	7 5,6	2 11,8	5 0,6	3 4,9	4 1,6	5 4,3
Juli	2 1,5	8 6,9	7 5,9	5 1,9	6 11,3	5 0,7	6 1,1	4 5,2
August	5 9,1	5 4,3	3 4,8	2 1,5	6 1,2	5 9,5	5 5,4	5 1,4
September	3 6,1	6 0,0	4 5,8	2 10,4	1 0,5	4 8,3	3 9,5	3 10,1
October	0 0,0	6 7,9	3 4,2	2 0,5	5 5,1	5 1,6	4 2,6	3 3,6
Jahr	30 10,4	58 7,7	44 4,1	43 6,8	48 2,2	56 7,2	43 11,7	44 2,3
Winter	9 4,3	8 7,3	10 2,7	5 4,5	11 2,9	16 5,2	7 1,4	9 8,8
Frühling	4 11,4	13 7,8	4 5,4	21 6,7	10 5,3	13 5,4	10 4,5	12 4,9
Sommer	11 4,7	21 10,1	18 4,3	10 3,2	18 1,1	14 3,1	15 8,1	14 10,9
Herbst	5 2,0	14 6,5	11 3,7	6 4,4	8 4,9	12 5,5	10 9,7	6 13,7
Procente W.	30	15	26	12	23	29	16	20
Procente F.	16	23	10	51	22	24	23	29
Procente S	36	37	46	25	38	25	36	34
Procente H.	17	25	28	14	17	22	24	16
W. : S. = 1 :	1,200	2,466	1,769	2,833	1,652	0,862	2,250	1,700
S. : H. = 1 :	0,472	0,829	0,609	0,560	0,447	0,880	0,666	0,470

Digitized by Google

Tabelle III.

Zusammenstellung der Tage atmosphärischen Niederschlages im Allgemeinen, und der Schneetage insbesondere.

	$18\frac{38}{39}$		$18\frac{39}{40}$		$18\frac{40}{41}$		$18\frac{41}{42}$		$18\frac{42}{43}$		$18\frac{43}{44}$		$18\frac{44}{45}$		$18\frac{46}{47}$	
November	9	2	4	3	7	5	5	5	12	10	7	7	8	6	0	0
December	5	5	8	5	4	3	10	10	6	5	8	8	0	0	7	6
Januar	15	15	10	9	13	13	6	6	15	14	14	14	7	7	5	5
Februar	5	4	3	3	3	3	7	1	6	6	10	10	14	14	10	10
März	4	4	8	8	2	2	11	11	9	8	10	10	7	7	3	2
April	4	4	2	0	10	9	8	7	10	8	6	3	10	8	17	17
Mai	10	4	12	3	4	3	13	4	17	4	8	2	18	15	9	1
Juni	10	0	13	0	14	4	13	0	15	1	9	0	13	0	19	4
Juli	5	0	16	1	16	0	12	0	17	0	14	0	12	0	12	1
August	12	0	20	0	12	0	9	0	13	0	17	0	15	0	14	0
September	7	6	12	1	7	0	7	2	6	3	10	0	12	2	15	4
October	0	0	11	9	9	1	7	5	12	8	13	6	10	5	7	4
Jahr	86	44	119	42	101	43	108	51	138	67	126	60	126	64	118	53
Winter	25	24	21	17	20	19	23	17	27	25	32	32	21	21	22	21
Frühling	18	12	22	11	16	14	32	22	36	20	24	15	35	30	29	20
Sommer	27	0	49	1	42	4	34	0	45	1	40	0	40	0	45	4
Herbst	16	8	27	13	23	6	19	12	30	21	30	13	30	13	22	8

Tabelle IV.

Mittlerer Zustand der Regenverhältnisse nach 8jährigen Beobachtungen.

	Haller Salzberg.						Tegernsee.				
	Höhe des Niederschlages in Par. Maaſs.		Tage des Niederschlages Summe.	Tage des Niederschlages Schnee.	Niederschlag für 1 Schnee- oder Regentag.		Höhe des Niederschlages in Par. Maaſs.		Tage des Niederschlages	Niederschlag für 1 Schnee- oder Regentag.	
	"	'''			"	'''	"	'''		"	'''
Januar	4	9,9	10,6	10,4	0	5,5	2	2,7	12,7	0	2,1
Februar	2	9,0	7,3	6,4		4,7	3	0,3	14,1		2,6
März	3	7,5	6,8	6,5		6,3	2	5,1	14,0		2,1
April	3	9,3	8,4	7,0		5,4	2	4,1	14,0		2,0
Mai	4	0,6	11,4	4,5		4,4	3	4,2	14,6		2,8
Juni	4	11,7	13,3	1,1		4,5	6	9,8	18,1		4,5
Juli	5	8,8	13,0	0,1		5,4	6	8,0	17,3		4,6
August	4	10,6	14,0	0,1		4,2	6	0,4	16,6		4,4
September	3	9,3	9,5	2,3		4,7	3	5,4	11,9		3,5
October	3	9,2	8,6	4,8		5,2	3	6,0	13,7		3,1
November	1	11,7	6,5	4,8		3,6	1	11,6	12,1		1,9
December	2	0,4	6,0	5,3		4,1	1	11,1	10,6		2,2
Jahr *	46	1,3	115,3	53,0		4,8	43	9,6	169,7		3,0
Winter	9	9,2	23,9	22,0		4,9	Procente	16,4	Procente 22,0		2,3
Frühling	11	4,9	26,5	18,0		5,2		18,5	25,1		2,3
Sommer	15	7,2	40,3	1,3		4,7		44,7	30,6		4,5
Herbst	9	3,5	24,6	11,7		4,5		20,4	22,2		2,8

* Procente: W. 21. F. 24. S. 31. H. 20.
W.:S.=1:1,619.
S.:H.=1:0,588.

Digitized by Google

Tabelle V.

Extreme der Regenverhältniſse.

Jahr.	Maxim. des Schnees. Zeit.	Maxim. des Schnees. Gröſse.	Maxim. des Regens. Zeit.	Maxim. des Regens. Gröſse.	Gröſste Reihe regenloser Tage.	Zahl der Tage.
		" ‴		" ‴		
$18\frac{38}{39}$	22. Jan.	1 11,6	9. Aug.	1 1,1	30. Sept. bis 6. Nov.	36
$18\frac{39}{40}$	26. Jan.	0 10,5	23. Juni	1 5,1	26. März — 21. April	26
	6. Febr.	0 10,5	28. Juli	1 5,1		
$18\frac{40}{41}$	30. Jan.	0 10,5	2. Juni	1 9,0	31. Jan. — 25. Febr.	25
$18\frac{41}{42}$	29. März (am 27., 28. u. 29. M. zusammen	2 2,2 5 9,6)	23. Juli	0 7,9	15. Febr. — 10. März	23
$18\frac{42}{43}$	8. Jan.	1 0,3	23. Juli	1 3,1	27. Nov. — 19. Dec.	22
$18\frac{43}{44}$	28. Jan.	1 8,3	13. Aug.	0 9,2	30. März — 13. April	14
$18\frac{44}{45}$	6. Febr.	1 2,3	31. Mai	2 4,9	30. Nov. — 22. Jan.	53
$18\frac{46}{47}$	8. April	2 4,7	27. Aug.	1 1,1	30. Oct. — 1. Dec.	31
	Mittel	1 5,6	Mittel	1 3,8		

Auſser den unmittelbaren Zahlenangaben dürfte aus den vorhergehenden Tabellen vorzüglich Folgendes unsere Aufmerksamkeit verdienen. Die Differenzen des Maximums und des Minimums in der jährlichen Menge sind sehr bedeutend; sie beträgt im extremsten Falle 17" 9‴,5. An eine besondere Vertheilung auf die Jahreszeiten ist weder die gröſste noch die geringste Menge gebunden. Es scheint dieſs den Alpenstationen gemeinsam zu seyn, da auch am St. Bernhard, in den süd-westlichen Alpen, das Maximum beinahe das Doppelte des Minimums in einzelnen Jahren beträgt [1]).

Die extremsten Jahresmengen sind nicht an die Regenmenge einer einzelnen Jahreszeit oder gar eines bestimmten Monats gebunden, indem bald Sommerregen bald Schneefälle des Winters die Jahresmenge zu einer extremen machen. Die mittlere Vertheilung auf die einzelnen Jahreszeiten zeigt, daſs auch hier der Charakter des Nordabfalls der Alpen entschieden sich geltend macht; wie dieſs aus der Betrachtung des Mittels Tab. IV. und der graphischen Darstellung am Schlusse besonders deutlich wird. Die Som-

1) *Bibliothèque unic. LX.* 449. Pogg. Ann. Bd. 38, S. 628.

Digitized by Google

merregen haben über die Herbstregen ein bedeutendes Uebergewicht, und auch die Winterregen übertreffen sie; Verhältnisse, die bei den gröſsten Unregelmäſsigkeiten für den erstern Fall nie, für den zweiten nur ein einziges Mal während der acht Beobachtungsjahre sich ändern. Ein eigenthümlicher Charakter mit der Höhe des Ortes zusammenhängend sind die bedeutenden Frühlingsniederschläge, meist ein heftiges Schneien bei Südwestwind, ein Phänomen, das um so überraschender ist, da für die Station ein Südwestwind bereits den gröſsten und mächtigsten Theil der Alpen überschreiten muſste. Dessenungeachtet wurde im Jahre $18\frac{41}{42}$ der Frühlingsniederschlag doppelt so groſs als jener des Herbstes.

Die Summe der Regentage ist nicht sehr groſs; diese sind an manchen andern Orten, die weniger Niederschläge erhalten, zahlreicher, wir erhalten für den Haller Salzberg 115,3 Regen- (oder Schnee-) Tage.

Für Tegernsee	169,7
„ Peiſsenberg	163,4
„ München	149,4
„ Andechs	147,2

In Norddeutschland.

Für Hamburg	135,0
„ Berlin	159,6
„ Reg.	133,0

Es wird also hier die Gröſse des Niederschlages für einen Tag weit bedeutender. Das Zusammenwirken mehrerer Nebenumstände scheint dieſs besonders zu begünstigen. Sicher dürfen wir dabei die leichte Verdunstung während des Regens selbst in Folge des geringeren Luftdruckes nicht vergessen. Dieser beträgt am Haller Salzberg 650 Millimeter [1]); verhält sich also zu 760 Millimetern = 0,855 : 1. Alexander von Humboldt [2]) hat zuerst darauf aufmerksam gemacht, daſs während eines heftigen

1) Nach einjährigen Beobachtungen drei Mal am Tage.

2) Humboldt, *Voyages aux régions équinox. VII.* 427.

Digitized by Google

Regens, besonders bei Gewittern, das herabgefallene Wasser theilweise wieder verdampft, die Dämpfe sich etwas erheben und dann auf neue herabfallen. Die gröſsere Leichtigkeit der Verdunstung und der Umstand, daſs die Sommerregen auch hier noch relativ hohe Temperaturen haben (wir fanden selbst auf der Johannishütte 7581 Par. Fuſs 8 bis 10° C.), machen einen Einfluſs dieser Art auch für unsere Station sehr wahrscheinlich. Unsere Aufmerksamkeit verdient ferner die groſse Anzahl der Schneetage am Haller Salzberge. Kein einziger Monat ist während der acht Beobachtungsjahre davon frei geblieben. Im Mai sind sie noch mehr als ein Drittheil der Schnee- und Regentage zusammengenommen, und schon im October wird er mehr als die Hälfte. Ueberhaupt sind die Schneetage in den Alpen eine Erscheinung, deren Umfang sehr deutliche und nach den Höhen scharf getrennte Modificationen erfährt.

In Thälern von 2 bis 3000′ ist ein vorübergehender Schneefall während der Sommermonate noch sehr selten. Am Haller Salzberge 4500′ ist bereits in einer Periode von acht Jahren kein Monat schneefrei, und in diesen Höhen, an der Gränze des Getreidebaues, ist es eine ziemlich häufige Erscheinung, dasselbe vor der Erndte (September) mehrere Tage vom Schnee niedergedrückt zu sehen.

Bei 7000′, an der Gränze der Hutweiden und der Alpenwirthschaft, beobachteten wir in jedem Monate Schneefälle, die selbst eine bedeutende Ausdehnung gewinnen konnten. Nur in besonders begünstigten Jahren scheint der Monat Juli frei zu seyn.

In den eigentlichen Hochregionen, von 9000′ aufwärts, nehmen die Schneetage rasch zu, und gewinnen in jedem Monate die Oberhand über die Regentage, ohne sie ganz zu verdrängen. Selbst an heiteren Tagen bewirken vorübergehende Wolken und Nebel ein leises Niederschauern von feinkörnigem Schnee auf die höchsten Gipfel und Kämme, was wir bei vielen Expeditionen in die Hochregionen selbst zu beobachten Gelegenheit hatten. Es ist bemerkenswerth, wie scharf diese Modificationen des Nieder-

der-

derschlages zuweilen sich abgränzen. Es ist nicht selten, zu sehen, daſs die untere Gränze eines solchen Schneefalles von einer horizontalen Linie gebildet ist, die nur wenige Unregelmäſsigkeiten zeigt.

Noch haben wir für den Haller Salzberg die Mächtigkeit der Schneefälle zu betrachten, indem diese, wie aus der Zusammenstellung der Maxima hervorgeht (Tab. V.), die wässrigen Niederschläge nicht nur erreichen, sondern auch im Mittel überbieten. Hier hat demnach das Jahr zwei Maxima, wovon das eine in die Zeit der Gewitter, das andere in die Periode der letzten Frühlingsschneefälle trifft.

Resultate.

Darf ich aus diesen Untersuchungen Einiges in Kürze wiederholen, so glaube ich Folgendes hervorheben zu müssen.

1. Die Alpen vermehren die atmosphärischen Niederschläge; aber nicht als condensirendes Kältereservoir, sondern durch mechanische Einwirkung ihrer hohen Kämme auf die Mischung der Luftmassen.

2. In den Nordabfällen der Alpen herrschen die Sommerregen, in den südlichen und besonders den westlichen die Herbstregen vor.

3. Die Regenmenge in Beziehung zur verticalen Höhe zeigt zwei Gruppen. In der ersten bis zu 5000′ (Waldgränze) bleibt sich dieselbe gleich; in der zweiten, von 5000′ aufwärts, tritt eine entschiedene Verminderung ein.

4. Die Häufigkeit der Schneefälle im Sommer nimmt mit der Höhe sehr rasch zu, schlieſst aber wässrige Niederschläge selbst für die Hochregionen nicht aus.

5. Schon zwischen 4- bis 5000′ und von da aufwärts zeigt der jährliche Niederschlag ein Frühlings- (Schnee-) Maximum, und ein zweites im Sommer (Gewitterregen).

II. *Das Bleisuperoxid mit dem Ozon verglichen; von* C. F. Schoenbein.

Im nachstehenden Aufsatze sind einige Ergebnisse mitgetheilt, zu welchen mich vergleichende, mit Bleisuperoxyd und Ozon angestellte Versuche geführt haben. Schon früher ist von mir gezeigt worden, daſs beide Substanzen den gleichen elektromotorischen Charakter haben, das Jodkalium unter Jodausscheidung zerlegen, das gelbe Blutlaugensalz in das rothe Cyansalz überführen, die Guajaktinktur bläuen und daſs das Ozon mit Untersalpetersäure und schweflichter Säure in Salpetersäure und Schwefelsäurehydrat sich umsetzt, wie das Bleisuperoxyd mit den beiden erstgenannten Säuren zu Bleinitrat und Bleisulfat zusammentritt. Weitere zwischen Ozon und Bleisuperoxyd sich zeigende Aehnlichkeiten sind folgende:

1. Das Ozon zerstört bekanntlich die organischen Farbstoffe mit chlorähnlicher Energie. Das Bleisuperoxyd entbläut die Indigolösung augenblicklich, bleicht aber auch die in Wasser oder Weingeist gelösten Pflanzenpigmente. So z. B. verliert ein wässriger frischer Auszug des Campecheholzes, wenn auch nur kurze Zeit mit besagtem Superoxyd in der Kälte geschüttelt, seine Farbe eben so vollständig, als durch Chlor oder Ozon. Merklich langsamer erfolgt die Entfärbung der Lakmustinktur. Es ist mehrstündiges Schütteln erforderlich, um Wasser, durch die erwähnte Tinktur merklich stark blau gefärbt, ganz farblos zu erhalten, während jedoch das gleiche Wasser bei der Siedhitze schon in wenigen Minuten völlig entbläut erscheint. Leicht wird auch durch Bleisuperoxyd der durch Alkannawurzel geröthete Weingeist in der Kälte entfärbt.

Aus dem von den gebleichten Flüssigkeiten abfiltrirten und mit Wasser wohl ausgewaschenen Rückstande nimmt verdünnte, von aller Untersalpetersäure gänzlich freie Salpetersäure merkliche Mengen Bleioxydes auf, welche That-

Digitized by Google

sache zeigt, daſs die erwähnten Entfärbungen durch einen Theil des im Bleisuperoxyd enthaltenen Sauerstoffes bewerkstelligt werden.

2. Das Ozon, ähnlich dem gewöhnlichen Wasserstoffsuperoxyd oder dem Manganwasserstoffsuperoxyd (Uebermangansäure) wird durch Kohle selbst in der Kälte rasch zerstört. Aus einem Gemenge von vollkommen reinem Bleisuperoxyd und fein gepülverter Holzkohle oder Coaks nimmt reine, sehr stark, z. B. zehnfach mit Wasser verdünnte, Salpetersäure beim Schütteln in der Kälte rasch Bleioxyd auf, und bei Anwesenheit einer gehörigen Menge von Kohle und Säure gelangt man durch längeres Schütteln dahin, alles vorhandene Superoxyd in Bleinitrat zu verwandeln.

3. Das Ozon oxydirt schon in der Kälte die meisten Metalle, und in ähnlicher Weise wirkt auch das Bleisuperoxyd auf diese Körper ein. Wird letzteres mit verhältniſsmäſsig viel Zinnfeile und Wasser etwa 24 Stunden lang anhaltend geschüttelt, so verwandelt sich ein Theil des Metalles in Zinnsäure und alles Bleisuperoxyd in Bleioxyd, beide Substanzen zu dem sogenannten zinnsauren Bleioxyd sich vereinigend.

Fein zertheiltes, auf Volta'schem Wege bereitetes Blei, in überwiegender Menge mit Bleisuperoxyd und Wasser längere Zeit zusammengeschüttelt, führt unter eigener Oxydation das Superoxyd auf das Oxyd zurück, indem das in gedoppelter Weise entstandene Bleioxyd mit Wasser zu einem Hydrat sich vereinigt, welches, in Wasser verbreitet, Seidenglanz zeigt, und somit krystallinisch ist. Auch das fein zertheilte metallische Arsen entzieht, bei Anwesenheit von Wasser, dem Bleisuperoxyd die Hälfte seines Sauerstoffes, hierdurch in Arsensäure sich verwandelnd, welche mit dem gleichzeitig entstandenen Bleioxyd ein basisches Arseniat bildet. Es findet jedoch diese Reaction noch viel langsamer als die vorhin beschriebene statt; denn es ist tagelanges ununterbrochenes Schütteln erforderlich, um bei

11 *

Digitized by Google

einem solchen Versuch alles vorhandene Bleisuperoxyd in Oxyd zu verwandeln.

Gelegentlich will ich bemerken, dafs die frisch bereitete Guajaktinktur das bequemste Mittel ist, sich von der gänzlichen Zersetzung des bei den erwähnten Versuchen angewendeten Superoxydes zu überzeugen. Zu diesem Behufe übergiefst man einen kleinen Theil des zu untersuchenden Gemenges mit besagter Tinktur: nimmt diese eine blaue Färbung an, so findet sich noch Superoxyd vor, wenn nicht, so ist letzteres gänzlich verschwunden.

Aufser dem Zinn, Blei und Arsen habe ich noch keine anderen Metalle geprüft; ich zweifle aber nicht, dafs auch Zink, Kadmium u. s. w. durch Bleisuperoxyd, bei gewöhnlicher Temperatur und Anwesenheit von Wasser, sich oxydiren lassen.

Fügt man bei derartigen Versuchen dem Wasser eine Substanz bei, welche entweder das Bleioxyd oder das Oxyd des mit dem Superoxyd behandelten metallischen Körpers, oder beide Oxyde zu lösen vermag, so wird hierdurch die Oxydation des Metalls wesentlich beschleunigt. Ein Gemeng von Bleisuperoxyd und fein zertheiltem Kupfer giebt schon in der Kälte Bleioxyd an Kalilösung und Kupferoxyd an wässriges Ammoniak ab, welche Reactionen durch die Wärme bedeutend gefördert werden.

Zink, Kadmium, Eisen, Kupfer, Silber u. s. w. und Bleisuperoxyd mit noch so verdünnter reiner Salpetersäure geschüttelt, liefern schon in der Kälte rasch die Nitrate dieser Metalle nebst Bleisalpeter.

4. Das Ozon wird schnell durch die in Wasser gelöste arsenige Säure zerstört, unter Umwandlung der letztern Verbindung in Arsensäure. In gleicher Weise verhält sich auch das Bleisuperoxyd. Beim Schütteln einer wässrigen Lösung der arsenigen Säure mit dem Superoxyd entfärbt sich dieses schon in der Kälte ziemlich rasch, und entsteht ein graulich weifses, aus mikroskopisch kleinen Prismen bestehendes, in Wasser unlösliches, in verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure sich lösendes Bleiarseniat, wel-

Digitized by Google

ches wahrscheinlich halbarsensaures Bleioxyd ist, gebildet gemäſs der Gleichung $2 PbO^2 + AsO^3 = 2 PbO + AsO^5$. Das im Wasserbad getrocknete Salz verliert bei stärkerer Erhitzung gegen 4 Proc. Wasser, wodurch es weiſser wird, ohne seine krystallinische Beschaffenheit einzubüſsen.

5. Ozon erzeugt mit Mangansuperoxydhydrat und verdünnter Salpetersäure, Schwefelsäure u. s. w. die sogenannte Uebermangansäure. Ein Gemeng der Superoxyde des Bleies und Mangans mit verdünnter Salpetersäure bis zum Sieden erhitzt liefert eine prachtvoll roth gefärbte Flüssigkeit, welche auſser der Uebermangansäure noch Bleinitrat enthält. Bei Anwendung verdünnter Schwefelsäure wird Uebermangansäure und Bleisulfat erhalten.

Für mich ist die wässrige Uebermangansäure $= 2 MnO^2 + 3 HO^2$, das Salpetersäurehydrat $= NO^4 + HO^2$, das Schwefelsäurehydrat $= SO^2 + HO^2$, das Bleinitrat $= NO^4 + PbO^2$, das Bleisulfat $= SO^2 + PbO^2$; ich nehme daher an, daſs bei den letzt erwähnten Reactionen $2 MnO^2 + 3 PbO^2$ mit $3 (NO^4 + HO^2)$ oder $3 (SO^2 + HO^2)$ sich in $2 MnO^2 + 3 HO^2$ und in $3 (NO^4 + PbO^2)$ oder $3 (SO^2 + PbO^2)$ umsetzen, und somit weder eine Desoxydation des Bleisuperoxydes noch eine Oxydation des Mangansuperoxydes statt finde. Die herrschende Theorie muſs natürlich das Mangansuperoxyd Sauerstoff aus dem Bleisuperoxyd aufnehmen und das hierdurch entstandene Bleioxyd mit Salpetersäure sich verbinden lassen.

6. Eine schöne Analogie zwischen Ozon und Bleisuperoxyd zeigt sich in der Wirkung beider Substanzen auf die Manganoxydulsalze. Bekanntlich kommt nach meinen Erfahrungen beim Zusammentreffen des Ozons sowohl mit dem festen salzsauren, salpetersauren und schwefelsauren Manganoxydul als mit den wässrigen Lösungen dieser Salze Mangansuperoxyd zum Vorschein, indem die Säuren derselben frei werden.

Hat man Bleisuperoxyd mit einer kalten Lösung des Manganmuriates oder Nitrates auch nur wenige Augenblicke zusammengeschüttelt, so wird schon eine Verdunkelung der

Digitized by Google

Farbe des Superoxydes bemerklich seyn, und in der abfiltrirten Flüssigkeit ziemlich viel salzsaures oder salpetersaures Bleioxyd angetroffen werden. Wendet man hierbei das Superoxyd im Verhältniſs zum Mangansalz in überwiegender Menge an, so findet sich nach kurzem Schütteln von letzterem auch nicht die geringste Spur mehr in der Flüssigkeit vor, sondern nur Chlorblei oder Bleinitrat. Versteht sich, daſs bei der Siedhitze diese Reaction rascher als bei gewöhnlicher Temperatur statt findet.

Versetzt man Bleisuperoxyd mit so viel Mangannitrat- oder Manganchlorürlösung, daſs selbst nach mehrstündigem Kochen beider Substanzen miteinander in der Lösung neben dem gebildeten Bleinitrat oder Chlorblei immer noch unzersetztes Manganoxydulsalz sich vorfindet, so wird ein schwarzbraunes Pulver erhalten, welches nach sorgfältigem Auswaschen mit kochendem Wasser in verdünnter und erhitzter Salzsäure gelöst unter reichlicher Chlorentbindung Chlormangan und Chlorblei liefert. Dieser braunschwarzen Materie kann durch wiederholtes Erhitzen mit Mangannitrat- oder Manganchlorürlösung noch weiteres Bleisuperoxyd entzogen werden; bei öfterem Wiederholen einer solchen Behandlung gelangt man jedoch dahin, daſs erwähnte Salzlösung, wenn auch noch so lange in der Siedhitze mit besagtem Pulver digerirt, aus letzterem keine Spur von Blei mehr aufnimmt. Die so beschaffene Substanz ausgewaschen und getrocknet. erscheint vollkommen schwarz, löst sich in verdünnter und erwärmter Salzsäure leicht auf, unter reichlicher Chlorentwickelung und Bildung von Chlormangan und Chlorblei, und verhält sich somit als eine chemische Verbindung der Superoxyde des Mangans und des Bleies. Nach welchem Verhältniſs die beiden Superoxyde in unserm schwarzen Pulver chemisch verbunden sind, habe ich noch nicht ermittelt; vielleicht ist die Verbindung $= MnO^2 + PbO^2$ oder das, was die heutige Theorie als mangansaures Bleioxyd ansehen und mit der Formel $PbO + MnO^3$ bezeichnen würde. Mir scheinen einige Gründe für die Vermuthung vorhanden zu seyn, daſs es mehrere

Digitized by Google

Verbindungen der genannten Superoxyde gebe, namentlich auch die von $2MnO^2 + 3PbO^2$, welche dem $2MnO^2 + 3MO^2$ (Uebermangansäure) entsprechen würde.

Wie dem aber auch seyn mag, sicher ist, daſs das Bleisuperoxyd, wie das Ozon, mit Manganoxydulsalzlösungen zusammengebracht, schon in der Kälte Mangansuperoxyd zum Vorschein bringt, und somit in dieser Beziehung eine vollkommene Analogie zwischen Ozon und Bleisuperoxyd besteht. Daſs bei dem beschriebenen Versuche nicht, wie dieſs beim Ozon der Fall ist, bloſses Mangansuperoxyd, sondern eine Verbindung desselben mit Bleisuperoxyd erhalten wird, thut der geltend gemachten Analogie keinen Eintrag. Diese Abweichung erklärt sich einfach aus der Verwandtschaft beider Superoxyde zu einander, welche Substanzen unter den obwaltenden Umständen eine günstige Gelegenheit zur chemischen Vereinigung finden, in dem Augenblicke nämlich, wo das nascirende Mangansuperoxyd mit vorhandenem freiem Bleisuperoxyd in Berührung kommt. Das letztere, einmal mit Mangansuperoxyd chemisch vergesellschaftet, besitzt nicht mehr, wie das freie Bleisuperoxyd, das Vermögen, auf Manganoxydulsalzlösungen zersetzend einzuwirken, weshalb auch diese das gebundene Bleisuperoxyd nicht mehr aus unserem Doppelsuperoxyd zu entfernen vermögen.

Kaum werde ich zu sagen brauchen, daſs Bleisuperoxyd, mit Mangansulfatlösung behandelt, Bleisulfat und Manganbleisuperoxyd liefert.

Mangannitrat für $NO^4 + MnO^2$, Mangansulfat für $SO^2 + MnO^2$ haltend, nehme ich an, daſs in den vorhin beschriebenen Reactionen PbO^2 ganz einfach an die Stelle von MnO^2 tritt, und also auch hierbei weder eine Desoxydation des Bleisuperoxyds, noch eine Oxydation des Manganoxyduls zu Superoxyd, sondern eine Umsetzung der nähern Bestandtheile der mit einander in Reaction gesetzten Verbindungen stattfindet. Das Manganchlorür, welches ich gemäſs der ältern Theorie als muriumsaures Manganoxydul betrachte, lasse ich allerdings durch Bleisuper-

Digitized by Google

oxyd so zersetzt werden, daſs die Säure des Salzes mit Bleioxyd und das zweite Sauerstoff-Atom des Bleisuperoxydes mit Manganoxydul zusammentritt.

7. Ozon mit den Lösungen der Eisen- oder Zinnoxydulsalze geschüttelt, wird augenblicklich zerstört unter Umwandlung der Oxydule in Oxyde. Ebenso das Bleisuperoxyd. Lösungen des salzsauren, salpetersauren und schwefelsauren Eisenoxydules zerstören schon in der Kälte das Bleisuperoxyd sehr rasch unter Bildung von Blei- und basischen Eisenoxydsalzen. Aehnliche Reactionen bringen die gelösten Zinnoxydulsalze mit dem besagten Superoxyd hervor.

8. Der weiſse, durch Vermischen luftfreier Lösungen des Kaliumeisencyanüres und schwefelsauren Eisenoxyduls erhaltene, Niederschlag zerstört das Ozon augenblicklich, indem er sich bläut. Bleisuperoxyd wird durch den gleichen Niederschlag sofort zu Oxyd reducirt, ebenfalls unter Bläuung besagter Cyanverbindung.

Aus voranstehenden Angaben erhellt, daſs Ozon und Bleisuperoxyd in ihrer Volta'schen und chemischen Wirkungsweise sich so ähnlich sind, als dieſs nur immer zwei verschiedene Substanzen seyn können, und sicherlich würde diese Aehnlichkeit noch schlagender ausfallen, wenn anstatt fest, das Bleisuperoxyd flüssig oder gasförmig wäre: es würde dann eben so rasch wie das Ozon die Farbstoffe zerstören, Metalle oxydiren u. s. w. In beiden Substanzen ist es in der That auch die gleiche Ursache, welche die besagten Volta'schen und chemischen Wirkungen hervorbringt, nämlich der im Bleisuperoxyd und Ozon enthaltene oxylisirte oder chemisch erregte Sauerstoff.

Indem aber das Ozon durch Volta'sches und chemisches Verhalten so eng an das Chlor, Brom und Jod sich anschlieſst, wird auch das Bleisuperoxyd diesen für einfach und somit als sauerstofflos geltenden Körpern nahe gerückt. Und wirklich sind die Umstände, unter welchen das Bleisuperoxyd Volta'sch und chemisch thätig wird, sehr

Digitized by Google

ähnlich denen, unter welchen das Chlor u. s. w. die gleichen Wirkungen hervorbringt.

Wie oben angegeben, ist die Anwesenheit von Wasser erforderlich, damit das Bleisuperoxyd bei gewöhnlicher Temperatur die mit ihm in Berührung gesetzten Substanzen: Farbstoffe, Metalle u. s. w. bleiche oder oxydire. Das anwesende Wasser begünstiget diese Oxydationen oder erhöht das oxydirende Vermögen des Bleisuperoxyds offenbar durch sein Bestreben mit PbO zu einem Hydrate sich zu verbinden und das zweite Sauerstoffatom des Superoxydes abzutrennen. Kommt diese Substanz z. B. mit Blei und Wasser in Berührung, so tritt letzteres mit PbO zu Bleioxydhydrat zusammen und vereinigt sich das zweite Sauerstoffatom des Bleisuperoxydes mit einem Atom metallischen Bleies zu Bleioxyd, welches im Augenblick seiner Bildung ebenfalls mit Wasser zu Hydrat sich verbindet.

Wird die wäſsrige Lösung eines organischen Farbstoffes statt eines oxydirbarern Metalles mit Bleisuperoxyd in Berührung gebracht, so entsteht ebenfalls Bleioxydhydrat, während die Hälfte des im Superoxyd enthaltenen Sauerstoffes auf die oxydirbaren Bestandtheile des Pigmentes sich wirft und hiedurch dieses zerstört. Wäre das Bleisuperoxyd bis jetzt noch nicht zerlegt und wie das Chlor für einen einfachen Körper gehalten worden, so würde man im Einklange mit der heutigen Chlortheorie die unter dem Einflusse des Wassers von dem Superoxyd hervorgebrachten Oxydationswirkungen dem Sauerstoff dieses Wassers zuschreiben und annehmen, daſs dessen Wasserstoff mit dem vermeintlichen Element sich vereinige und diejenige Verbindung bilde, von der wir mit Bestimmtheit wissen, daſs sie Bleioxydhydrat ist. Aber eben die genaue Kenntniſs, welche wir von der chemischen Natur besagter Verbindung uns erworben haben, macht es auch für uns gewiſs, daſs der Sauerstoff des Wassers nichts mit der erwähnten Oxydation zu thun hat und dieselbe einzig und allein durch den Sauerstoff des Superoxydes unter dem

Digitized by Google

Einfluſs der prädisponirenden Verwandtschaft des Wassers zum Bleioxyd bewerkstelligt wird.

Jeder Chemiker weiſs, daſs alle vom Chlor hervorgebrachten Oxydationswirkungen eben so genügend durch die Berthollet'sche als die Davy'sche Hypothese erklärt werden können; es ist Thatsache, daſs Chlor, Ozon und Bleisuperoxyd Reihen Volta'scher und chemischer Wirkungen veranlassen, die sich einander vollkommen gleichen; auch ist wohl bekannt, daſs Wasser, Kali, Natron u. s. w. die innigsten Sauerstoffverbindungen der ganzen Chemie sind, welche aber die herrschende Theorie jeden Augenblick zersetzt werden lassen muſs, um die oxydirenden Wirkungen des Chlors, als auf eine sekundäre Weise hervorgebracht, erklären zu können; endlich kann es nichts Unähnlicheres geben als die Reihen der Verbindungen, welche das Chlor und der Sauerstoff mit den gleichen Metallen bilden, während dagegen eine schlagende Aehnlichkeit besteht zwischen den sogenannten Chlormetallen und den ihnen entsprechenden Sauerstoffsalzen. Wie verschieden z. B. das Eisenoxydul vom Eisenchlorür, wie ähnlich das letztere dem schwefelsauren Eisenoxydul! Man hat freilich versucht, die durch die Chlortheorie gewaltsam auseinander gerissenen Haloid- und Sauerstoffsalze dadurch wieder zu verknüpfen, daſs man ein Heer von Verbindungen ersann, welche Chlor, Brom und Jod ähnlich, d. h. Salzbildner seyn sollten, wie z. B. das Oxysulphion, Oxynitrion u. s. w.; noch ist es aber bis jetzt Niemandem gelungen, auch nur einen einzigen dieser ersonnenen Körper darzustellen, was seinen Grund wohl einfach darin haben dürfte, daſs dieselben, ähnlich den sogenannten organischen Radicalen: Aethyl, Acetyl u. s. w., nur in den Köpfen der Chemiker nicht aber in der Wirklichkeit bestehen.

Da die heutige Chlortheorie, wie ihre unmittelbare Vorgängerin, nur auf Analogien sich stützt, so fragt es sich, auf welcher Seite die gröſsere Summe und das gröſsere Gewicht derselben liege. Ich trage keinen Augenblick Bedenken, sie auf Seite der ältern Hypothese zu stellen und

Digitized by Google

ziehe diese deshalb auch der Davy'schen vor. Nach meinem Dafürhalten hat man viel zu früh die Berthollet'sche Theorie verlassen und den Meinungen des englischen Chemikers ausschlieſslich gehuldiget, welche Voreiligkeit schon aus dem einfachen Grunde zu beklagen ist, weil das längere Nebeneinanderbestehen von Rivaltheorien auf wissenschaftliche Forschungen in der Regel einen sehr wohlthätigen Einfluſs ausübt. Solche Rivaltheorien veranlassen die vielseitigsten Untersuchungen eines und eben desselben Gegenstandes und führen zu den verschiedenartigsten Experimentationsweisen, dadurch aber nicht selten zur Ermittelung neuer und wichtiger Thatsachen, während bei der ausschlieſslichen Herrschaft Einer Theorie Gedanken und Versuche immer in dem von ihr vorgeschriebenen Zauberkreis sich bewegen. Bei diesem Anlasse will ich nur an die schönen Ergebnisse erinnern, welche wir dem so lange geführten und immer noch nicht gänzlich beendigten Streite über die Natur des Lichtes und den Ursprung der Volta'schen Elektricität verdanken. Der Chemie, ich bin dessen überzeugt, hätte es groſsen Nutzen gebracht, wäre Berthollet's Theorie länger als geschehen gegen die Davy'sche vertheidigt worden; die Wissenschaft würde hierdurch sicherlich um viele Thatsachen reicher geworden und wahrscheinlich auch um manche nutzlose Hypothese ärmer geblieben seyn.

Es lag aber etwas Verführerisches in einer Lehre, welche auf einmal alles ganz anders, als bis dahin geschehen, zu erklären vermochte und Thatsachen, welche als die unmittelbarsten Beweise für die Sauerstoffhaltigkeit des Chlores so lange Zeit gegolten hatten, gerade zu Gunsten der Einfachheit dieses Körpers geltend zu machen; es muſste der veränderungsliebenden Einbildungskraft eine Theorie zusagen, welche die der Zersetzung am stärksten widerstrebenden Verbindungen, wie das Wasser, Kali und dergleichen auf das Geschwindeste und mit der gröſsten Leichtigkeit zersetzt und deren Sauerstoff entweder frei werden oder

Digitized by Google

auf Substanzen sich werfen lieſs, viel weniger oxydirbar als Kalium, Wasserstoff u. s. w.

Zwar fühlte die chemische Welt anfänglich geringe Lust, mit den Ideen Davy's sich zu befreunden; aber der Reiz der Neuheit und der groſse Ruf des britischen Naturforschers überwanden diese Abneigung. Vorerst wollte man gleichsam nur versuchsweise in den neuen Vorstellungskreis eintreten, freute sich dann aber bald, daſs alles so vortrefflich und wider Erwarten nach der modernen Lehre erklärt werden konnte; man drückte die Augen gegen die Vorzüge der Berthollet'schen Ansicht zu, und lieſs sich über den starken Widerspruch, in welchen die mehr geistreiche als wahrscheinliche Hypothese des Kaliumentdeckers mit den augenfälligsten Analogien gerieth, durch die willkührlichsten Annahmen über die chemische Natur der Säuren und Salze oder durch die Einführung neuer Worte für alte Dinge (Salzbildner, Halogenia u. s. w.) leicht beschwichtigen.

Der gröſste Chemiker des Jahrhunderts, das ganze Gewicht der Analogien fühlend, welche durch die Davy'schen Lehren so stark verletzt wurden, widerstand diesen längere Zeit und verwendete alle die reichen Hülfsmittel seines Genies, um die alte bedrohte Theorie aufrecht zu erhalten; aber auch er wurde endlich des Kampfes müde und gab merkwürdiger Weise die von ihm so lang und so hartnäckig vertheidigte Behauptung der Zusammengesetztheit des Chlors auf, weil ein wirklich zusammengesetzter Körper entdeckt wurde, der einige Aehnlichkeit mit der oxydirten Salzsäure hat. Und so ist es gekommen, daſs heutigen Tages die Sauerstofflosigkeit des Chlors für eine so sicher ermittelte Wahrheit gilt, daſs der Chemiker, welcher noch ein Wort zu Gunsten der älteren Ansicht im Ernst zu sagen wagte, sicherlich eben so mitleidig belächelt würde als derjenige, dem es einfiele, noch eine Lanze für das Phlogiston einlegen zu wollen.

Dieses Mitleidslächeln wird auch mir zu Theil werden, was mich aber wenig kümmert und keinen Falls davon ab-

Digitized by Google

halten wird, auch fernerhin der Berthollet'schen Theorie das Wort zu reden und unter ihrer Anleitung experimentelle Vergleichungen anzustellen zwischen den Volta'schen und chemischen Verhalten der sogenannten Superoxyde und einfachen Salzbildner; denn eine vieljährige Erfahrung hat mich überzeugt, daſs für physikalische und chemische Forschungen dieser Boden höchst fruchtbar, obwohl viel weniger bearbeitet ist, als er es zu seyn verdiente.

Basel im Brachmonat 1849.

III. *Das Quecksilber-Voltagometer; von M. H. Jacobi.*

(Fünfte Reihe, zweite Abtheil. der galvanisch. und elektromagnet. Versuche des Hrn. Verf. Aus dem *Bullet. de la classe phys. math.* der Petersb. Acad. T. VIII.)

§. 1.

Seitdem die bekannte Ohm'sche Formel von den bedeutendern Physikern überall angenommen worden, gehört das Messen der Leitungswiderstände zu einer der wichtigsten Operationen in der Galvanometrie, eine Operation die von nicht minderem Einflusse auf die Genauigkeit der zu erzielenden Resultate ist, als die Schärfe und Gesetzmäſsigkeit der zum Messen der Stromstärken angewandten Methoden. Man weiſs, daſs in letzterer Beziehung das wünschenswertheste und viel mehr erreicht ist, als der Standpunkt unseres Wissens von den galvanischen Erscheinungen, oder ihre Flüchtigkeit und Unbestimmtheit zu beanspruchen hätte. Thatsache ist es, daſs die Uebereinstimmung zwischen den Beobachtungen und ihren nach dem Grundgesetze angestellten Berechnungen, mit der vermehrten Genauigkeit der Beobachtung und der Verminderung

der bekannten Fehlerquellen, nicht gleichen Schritt gehalten hat. Die Unterschiede die man findet, liegen gewöhnlich weit auſserhalb der Gränze der Beobachtungsfehler. Indessen bleibt es immer unumgänglich die Genauigkeit der Beobachtung bis aufs Aeuſserste zu treiben, denn wir erhalten hierdurch das alleinige Mittel, die Beobachtungsfehler von den sogenannten zufälligen Umständen zu trennen, und zu der scharf begränzten Aufgabe zu gelangen, eine Gesetzmäſsigkeit in der scheinbaren Zufälligkeit aufzusuchen. Ein anderer Vortheil der vermehrten Schärfe der Beobachtung ist der, das künftig nur solche Gesetze vor der Kritik zu bestehen haben werden, bei denen die Beobachtungen nicht über alles Maaſs hinaus von der Hypothese abweichen. Ob selbst in der letzten Zeit dieser Bedingung überall Rechnung getragen worden ist, soll hier nicht weiter untersucht werden.

§. 2.

Als einen Beitrag zur Galvanometrie wünsche in den gegenwärtigen Aufsatz über das *Quecksilber-Voltagometer* aufgenommen zu sehen. Ich habe dieses Instrument zwar schon seit mehreren Jahren im Gebrauche, wollte aber die Beschreibung desselben nicht früher publiciren, als bis ich mich vollkommen versichert hätte, daſs dieses Instrument im Laufe der Zeit keine Veränderungen erleidet.

§. 3.

Die Veranlassung zur Construction dieses neuen Instruments war die, daſs die bisher angewandten Methoden zur Messung der Leitungswiderstände, mir keine solche Genauigkeit zu gewähren schienen, als die Schärfe, mit welcher gegenwärtig Stromesmessungen ausgeführt zu werden pflegen, sie fordert. Ich habe bereits in der *vierten Reihe der galvanischen und elektromagnetischen Versuche* Art. 75 auf mehrere Fehlerquellen aufmerksam gemacht, womit das im 10. Bande des *Bulletin scientifique* p. 285 [1]) beschriebene Voltagometer und die damit angestellten Messungen behaf-

1) Ann. Bd. 54, S. 340 und Bd. 59, S. 145.

Digitized by Google

tet sind. Die wichtigste Fehlerquelle ist indessen, wie ich mich später überzeugt habe, die Unvollkommenheit der Berührung zwischen der Rolle und dem schraubenförmig aufgewundenen Drahte, wodurch eine Unsicherheit herbeigeführt wird, die sich um so fühlbarer macht, je geringer der Widerstand der ganzen Kette ist. Der Einfluſs dieses zwischen gewissen Gränzen sich haltenden constanten Fehlers, verschwindet natürlich bei der Messung gröſserer Widerstände mehr und mehr, bei denen es denn auch gelingt, vermittelst dieses Voltagometers eine Genauigkeit von etwa 0,002 zu erreichen. Will man elektromotorische Kräfte, nach der von mir selbst früher angewandten Wheatstone'schen Methode durch das Voltagometer und eine Bussole messen, für welche das Gesetz der Intensitäten nicht bekannt ist, so ist besondere Vorsicht und Berücksichtigung des erwähnten Umstandes nöthig, weil bei diesen Messungen nur die Differenzen der Widerstände in Rechnung gebracht werden. Man geräth hierbei nicht selten in Widerspruch mit der anderweitigen Forderung, nur mit möglichst geschwächten Strömen zu operiren, um die elektromotorische Kraft einer Hydrokette in ihrer ursprünglischsten, vom elektrochemischen Processe unabhängigsten Stärke zu erkennen.

§. 4.

Obgleich der vielfach beschriebene Wheatstone'sche Rheostat (Pogg. Ann. Bd. 62, S. 509) keine Contactrolle hat, wie unser Voltagometer, so ist er dennoch dem Nachtheile einer vollkommnen Berührung zwischen dem Drahte und dem Metallcylinder unterworfen, ein Nachtheil, der um so gröſser ist, je weniger man es wagen darf, den beide Parallelcylinder schraubenförmig umgebenden Draht, straff auzuspannen. Auſserdem bietet die Construction dieses Instruments manche technische Schwierigkeiten, und das Arbeiten damit manche Unbequemlichkeiten dar, in deren Auseinandersetzung hier nicht eingegangen werden kann. Eine Prüfung des Instruments auf seine Genauigkeit ist, so

Digitized by Google

viel ich weiſs, bis jetzt nicht vorgenommen worden. Meist hat man sich desselben nur als Regulator bedient, um die Constanz des Stromes zu erhalten, oder in solchen Fällen, wo es nicht erforderlich war, den Widerstand der Windungen des Rheostaten genau zu kennen. Die Messungen, welche Hr. Wheatstone selbst damit angestellt hat, machen keine Ansprüche auf Genauigkeit.

§. 5.

Der Poggendorff'sche Widerstandsmesser [1]) ist, was die Innigkeit der Berührung betrifft, vollkommner als die beiden vorher erwähnten Instrumente. Messungen des Widerstandes ein und derselben Drahtlänge, die zu verschiedenen Zeiten angestellt worden waren und die mir Hr. Poggendorff brieflich mitgetheilt hat, lassen in Bezug auf ihre Uebereinstimmung nichts zu wünschen übrig. Indessen ist wohl das Arbeiten mit diesem Instrumente unbequem und die genaue Einstellung desselben zeitraubend. Ob durch das wiederholte Einklemmen des Drahtes zwischen den beweglichen Messingklammern nicht mit der Zeit seine Dimensionen, und somit die Werthe an einzelnen Stellen verändert werden, muſs die Erfahrung lehren.

§. 6.

Das Quecksilber-Voltagometer, dessen Beschreibung ich hier mittheile, gewährt eine groſse Genauigkeit und ist den Nachtheilen der andern drei erwähnten Instrumente nicht unterworfen. Ich ging bei der Construction desselben von dem Gesichtspunkte aus, daſs es eigentlich überflüssig ist, einem solchen Instrumente einen groſsen Umfang zu geben, indem, wie ich schon früher gezeigt habe, man durchaus nicht vorweg annehmen darf, daſs gleich lange Stücke eines und desselben Drahtes auch einen gleichen Widerstand besitzen. Eine sorgfältige Prüfung der einzelnen Theile und Entwerfung einer Correctionstabelle ist also unumgänglich nöthig, und eine solche Prüfung muſs
so-

1) Ann. Bd. 52, S. 511.

sogar von Zeit zu Zeit wiederholt werden, um sich zu vergewissern, daſs keine Veränderungen vorgefallen sind. Die berechneten wirklichen Werthe statt der geometrischen Längen in Rechnung zu bringen, ist allerdings eine Unbequemlichkeit, der man jedoch gewiſs nur in sehr wenigen Fällen überhoben seyn dürfte. Mit dem *Quecksilber-Voltagometer* wird nun der Widerstand einer gewissen Anzahl Drahtlängen gemessen, die als Normalwiderstände dienen und die innerhalb des Umfanges des Instruments liegen. Durch Summation dieser auf das genaueste bestimmten Gröſsen erhält man dann das Maaſs für die gröſseren Widerstände.

§. 7.

Die Fig. 17 und 18 der Tafel I. dieses Hefts geben die Front und Seitenansicht des Quecksilberagometers. Dasselbe besteht aus zwei bis zum Rande mit Quecksilber gefüllten Glasröhren *ab* und *cd*, in welche zwei an einem Messingbügel *eg* befestigte Platindrähte *ef* und *gh*, vermöge einer Schraube *ik*, mehr oder weniger tief eingesenkt werden können. Die Schraube, welche ein dreifaches Gewinde von ungefähr $\frac{3}{20}''$ Steigung hat, ruht unten auf einer Spitze, ist aber von einem Halsbande umgeben und wird durch eine Kurbel *l* in Bewegung gesetzt. Mit dem Messingbügel *eg* ist die bewegliche Schraubenmutter *p* und eine mit einem Vernier oder Zeiger versehene federnde Hülse *q* verbunden, welche längs der eingetheilten Scale *rs* auf- und niedergleitet.

§. 8.

Da bei der Zusammensetzung dieses Instruments Scalen und Schrauben, die früher zu andern Zwecken gebraucht worden waren, angewandt sind, so haben diese Theile nicht die zweckmäſsigste Einrichtung und einige Mängel, die sich indessen in der Folge leicht beseitigen lassen. Die Scale selbst ist in $\frac{1}{20}$ engl. Zoll eingetheilt und der Schieber hat keinen Vernier, sondern nur einen feinen Zeiger, so daſs

Digitized by Google

ein Zehntel dieser Eintheilung also $\frac{1}{200}$ Zoll geschätzt werden müssen, wozu es übrigens nicht einmal eines besonders geübten Beobachters bedarf. Hier würden also bekannte mikrometrische Einrichtungen Anwendung finden können, um, was die geometrische Maaſsbestimmung betrifft, jede gewünschte Genauigkeit zu erreichen. Die Bestimmung der Leitungswiderstände indessen ist schon bei den gegenwärtigen Einrichtungen so genau, als es das Bedürfniſs der Galvanometrie erheischt.

§. 9.

In die obere Oeffnung der Quecksilberröhren tauchen zwei Platindrähte *t*, *t*, welche mit den beiden dicken Kupferdrähten *u*, *u*, die bis zu den Klemmschrauben *v*, *v*, herunterreichen, verbunden sind. Durch diese Klemmschrauben wird das System von veränderlicher Länge *fegh* in den übrigen Theil der Kette eingeschaltet; *ww* sind messingene Hülsen, die zum Schutze der Glasröhren dienen. Auf demselben Gestelle sind zwei solcher *Quecksilber-Voltagometer* angebracht, was viel Bequemlichkeit darbietet, indem zu manchen Untersuchungen doppelte Exemplare dieses Instruments erforderlich sind.

§. 10.

Der angewandte Platindraht ist 0″,0355 dick und die Glasröhren haben 0″,35 im Durchmesser. Für jeden Zoll Platindraht also, der aus dem Quecksilber gehoben wird, sinkt das Niveau desselben nahe zu um 0″,01. Da aber zugleich hierdurch der Zuleitungsdraht *t* von Quecksilber entblöſst wird, so ist für jeden Zoll, der an der Scale abgelesen wird, die wirkliche Länge des Platindrahts = 1″,02. Diese Correction muſs daher überall angebracht werden, wo sie nöthig ist, d. h. da, wo absolute Maaſsbestimmungen gemacht werden sollen. Sind aber alle Widerstände, die man in Rechnung bringt, mit diesem *Quecksilber-Voltagometer* verglichen, so kann man sich dieser Correction überheben, weil dieselbe eigentlich nur die Bedeutung hätte,

Digitized by Google

als ob der Platindraht statt des Widerstandes 1 den Widerstand 1,02 beſäſse. Im Uebrigen läſst sich der Einfluſs, den der Stand des Quecksilbers hat, auf ein Minimum reduciren, wenn man dem obern Theile der Glasröhre eine beträchtliche Erweiterung giebt.

§. 11.

Da der Platindraht nicht dick genug ist, um eine gehörige Steifigkeit zu besitzen, so sind die Glasröhren oben mit einem dünnen Elfenbeinplättchen bedeckt, welches eine Oeffnung hat, durch welche der Draht hindurch geht, und welches so gewiſsermaſsen als Führung dient.

§. 12.

Das Quecksilber, dessen ich mich in diesem Apparate bediente, war nach der Methode des Hrn. Ulex (*Mittheilungen aus den Verhandlungen der naturwissenschaftlichen Gesellschaft in Hamburg.* 1848 *p.* 74) durch Eisenchlorid gereinigt worden. Diese Methode ist sehr zu empfehlen, denn obgleich dieses Quecksilber schon Jahre lang im Gebrauch ist, so ist es doch immer an der Oberfläche vollkommen spiegelblank geblieben, ohne sich mit einem Häutchen bedeckt zu haben. Eine öftere Reinigung des Platindrahts von dem darauf haftenden Staube ist indessen nöthig, wozu ich mich gewöhnlich der Zinnasche bediene. Ich befürchtete anfänglich, das Quecksilber könne durch die Länge der Zeit eine amalgamirende Einwirkung auf das Platin ausüben. Die Uebereinstimmung der zu verschiedenen Zeiten wiederholten Messungen, so wie das Aussehen des Platindrahts zeigen, daſs diese Befürchtung ohne Grund war.

§. 13.

Fragt man nun nach der zweckmäſsigten Art und Weise, wie Leitungswiderstände zu messen seyen, so ist die Wahl unter den drei verschiedenen Methoden, die sich uns darbieten, allerdings nicht gleichgültig und von Bedingungen

Digitized by Google

abhängig, die hier umständlicher zu discutiren Gelegenheit genommen wird. Vor allen Dingen aber müssen wir bemerken, wie es von der gröſsten Wichtigkeit ist, bei diesen Messungen immer nur möglichst schwache Ströme anzuwenden, um eine Erwärmung der Drähte zu vermeiden, die nicht nur zu einer bedeutenden Veränderung des Leitungswiderstandes, sondern auch zur Erzeugung von thermoelektrischen Strömen an den Verbindungsstellen, wo verschiedene Metalle in Contact kommen, Veranlassung geben würde. Ein sonderbarer Fall kommt bei den Messungen vor, die vermittelst der Art. 78 (*Bulletin T. IV. No.* 2 u. 3) beschriebenen Differentialbussole angestellt werden. Sind nämlich die Paralleldrähte des Multiplicators und die darin eingeschalteten Widerstände genau aequilibrirt, so bleibt bekanntlich die Nadel auch unter Einwirkung des getheilten galvanischen Stroms im magnetischen Meridiane stehen, auch behält sie diese Lage, wenn die Kette geöffnet wird. Sobald man aber die Kette wieder schlieſst, tritt nicht immer, aber sehr häufig, ein anfänglicher Ausschlag der Nadel ein, der mitunter 12′ bis 15′ beträgt, der aber nicht hindert, daſs die Nadel nach einigen Schwingungen in ihre Gleichgewichtslage wieder zurückkehrt. Besonders stark scheint dieser Ausschlag zu seyn, wenn die aequilibrirten Drähte in ihrer Qualität oder in ihren Dimensionen sehr verschieden sind, auch wird er viel bedeutender, wenn man die Multiplicatordrähte hintereinander verbindet und die Kirchhoff'sche oder Wheatstone'sche Drahtcombination, auf die wir später zurückkommen werden, einschaltet, um die Nadel im magnetischen Meridiane festzuhalten. Obgleich ich mir vorbehalte, diese Erscheinung in der Folge näher zu studiren, so scheint es mir doch, sie jetzt schon durch thermische Einflüsse erklären zu können. Die Erwärmung der Drähte nämlich, so gering wie sie auch sey, bringt immer eine Veränderung ihres Leitungswiderstandes hervor, von der es wahrscheinlich ist, daſs sie bei, in Dimensionen oder Qualität verschiedenen Drähten, wenn sie auch gleichen Widerstand

besitzen, zur Erreichung ihres Maximums auch eines verschiedenen Zeitverlaufs bedarf. Thermoelektrische Ströme scheinen hierbei nicht wirksam zu seyn, weil sich sonst, auch beim Oeffnen der Kette, eine Ablenkung zeigen müſste, was aber nicht der Fall ist.

§. 14.

Es muſs ferner bemerkt werden, daſs nicht alle galvanometrischen Bussolen zum Messen der Widerstände geeignet sind. Empfindlichkeit und die genaue Ablesung des Standes der Nadel sind die wesentlichen Bedingungen, die sie zu erfüllen haben. Die gewöhnlichen Bussolen, und unter ihnen die Nervander'sche Tangentenbussole, gestatten den Stand der Nadel nur bis auf 2′ genau abzulesen; auſserdem sind diese letztern Instrumente deshalb nur für starke Ströme brauchbar, weil die Multiplicatorrolle sehr weit von der Nadel abstehen muſs, wenn das Gesetz der Tangenten noch gültig seyn soll. Wir werden im Folgengenden die Genauigkeit der Tangentenbussole zu discutiren Gelegenheit haben. Bei der von mir gebrauchten Differentialbussole aber wird der Stand der Nadel durch vortreffliche Mikroskope beobachtet, so daſs man im Stande ist, bei gehöriger Beleuchtung Abweichungen von 4″ bis 5″ wahrzunehmen, wenn man den Durchschnitt des Fadenkreuzes auf einen Theilstrich der an der Nadel befestigten Theilung eingestellt hat.

§. 15.

Die *gewöhnliche* Methode, den Leitungswiderstand eines Drahtes zu messen, ist nun bekanntlich die: daſs man den Draht in die Kette einschaltet, den Stand der Nadel beobachtet, dann den Draht wieder entfernt, das Voltagometer dafür substituirt und so lange dreht, bis die Nadel auf den frühern Theilstrich wieder einspielt. Daſs diese Operationen mit Bequemlichkeit und Schnelligkeit ausgeführt werden können, dazu wird jeder Physiker leicht die zweckmäſsigste Einrichtung zu treffen wissen. Gewöhnlich wird

Digitized by Google

dann noch eine dritte Beobachtung gemacht, um sich von der Unveränderlichkeit der Batterie zu überzeugen, indem die Nadel wieder einspielen muſs, wenn man statt des Agometers nun den Draht wieder einschaltet. Man sieht zunächst, daſs man hier mit der Veränderlichkeit des Stromes zu kämpfen hat, die um so bedeutender ist, aus je mehr Elementen die Batterie besteht. Auch treten oft, selbst während der Beobachtung, Schwankungen oder Veränderungen der absoluten Declination ein, die zu fehlerhaften Resultaten Veranlassung geben können. Nur die Beobachtungen sind eigentlich gültig, bei denen auch die terresterische Declination vor und nach der Beobachtung unverändert geblieben ist. Nicht selten mögen Irrthümer dadurch vorgekommen seyn, daſs die Veränderung der Declination und die Schwankungen der Stromstärke sich gegenseitig compensirten.

§. 16.

Nennen wir die elektromotorische Kraft der Batterie $2E$, ihren Widerstand r, den Widerstand des Multiplicators $2m$ und den des zu messenden Drahtes x, so haben wir, wenn α die Abweichung vom magnetischen Meridian ist,

I. $$\frac{2E}{r+2m+x}=\varphi(\alpha),$$

wo wir der Einfachheit wegen, $\varphi(\alpha)=\operatorname{tg}\alpha$ setzen wollen, indem wir annehmen, der Multiplicator habe eine solche Einrichtung, daſs dieses Gesetz nahe zu stattfinde. Differentirt man die obige Formel, so erhält man

II. $$\frac{-2E\cos\alpha^2\,\Delta x}{(r+2m+x)^2}=\Delta\alpha.$$

$\Delta\alpha$ drückt hier den Beobachtungsfehler im Ablesen des Winkels aus, welcher z. B. bei meiner Bussole $=$ *arc* $(5'')$ und bei der Nervander'schen Tangentenbussole $=$ *arc* $(2')$ wäre. Soll nun der Fehler der Messung oder Δx ein Minimum werden, so muſs

Digitized by Google

$$\frac{2E\cos\alpha^2}{(r+2m+x)^2}=\frac{2E}{4E^2+(r+2m+x)^2}$$

ein Maximum seyn, was der Fall ist, wenn $2E=r+2m+x$ oder wenn $\operatorname{tg}\alpha=1$. Der Fehler der Messung, der durch die Unsicherheit beim Ablesen des Winkels entsteht, wird also ein Minimum seyn, wenn man die Widerstände mit einer Stromesstärke miſst, die einer Ablenkung von 45° entspricht. Der leichtern Uebersicht wegen kann man die Formel II. in die folgende transformiren.

$$\text{III.}\qquad \varDelta x=\varDelta\alpha\left(2E+\frac{(r+2m+x)^2}{2E}\right)=\frac{\varDelta\alpha 4E}{1-\cos 2\alpha},$$

wobei das —-Zeichen, womit $\varDelta x$ behaftet ist, auſser Acht gelassen ist, weil dasselbe nur die Bedeutung hat, daſs, wenn die Winkel wachsen sollen, x abnehmen muſs. Das Minimum des Fehlers ist daher $(\varDelta x)$ min. $=4E\varDelta\alpha$ oder wenn $\varDelta\alpha=2'$, $(\varDelta x)$ min. $=4E\;0{,}00058$. Für die Tangentenbussole z. B., deren sich Hr. Lenz bei seinen Arbeiten bedient, ist nach dessen Angaben (*Bullet. de la cl. phys.-mathém. T. I. p.* 228) die elektromotorische Kraft eines Daniell'schen Elementes also $2E=47{,}16\,.\,\operatorname{tg}1^0=0{,}8$, der Widerstand desselben ungefähr 0,5 und der Widerstand des Multiplicators nebst Zuleitungsdrähten oder $2m=3{,}3$. Es würden daher etwa 11 Elemente nöthig seyn, um, ohne irgend einen fremdartigen Widerstand eingeschaltet zu haben, eine Ablenkung der Nadel von 45° hervorzubringen; ja es wären sogar 111 Elemente nöthig, wenn man mit diesem Instrumente einen Widerstand von nur 30 Agometerwindungen mit dem Minimo des möglichen Fehlers messen wollte. Man sieht leicht ein, daſs, was man einerseits an theoretischer Genauigkeit gewinnen würde, bei weitem durch die oben erwähnten Nachtheile aufgewogen wird, welche die Erwärmung der Drähte mit sich führt. Das Maximum des möglichen Fehlers wäre in obigem Falle 0,103 Agometerwindungen. Statt der 111 Elemente ist es gewiſs zweckmäſsiger, nur 4 anzuwenden. Man erhält alsdann, wenn man in die Formel III. die obigen Elemente

Digitized by Google

substituirt und $2E = 3{,}2$, $2m = 3{,}3$, $r = 2$ und $x = 30$ setzt, $\Delta x = 0{,}23$ oder einen Fehler von etwa 0,8 Proc. Aber dennoch ist es mit Rücksicht auf die noch völlig unbekannten Erwärmungscoefficienten gewiſs vorzuziehen, zu solcher Messung nur 1 Element anzuwenden, obgleich in diesem Falle $\Delta x = 0{,}85$ oder die Unsicherheit der Messung beinahe 3 Proc. betrüge. Ich habe diesen Gegenstand umständlicher erörtern wollen, weil es von Interesse ist, die Fehlergränze, wenn auch nur in dieser bestimmten Beziehung, kennen zu lernen. Bemerken will ich übrigens, daſs, da bei diesen Messungen die Nadel gewöhnlich auf einen bestimmten Theilstrich eingestellt wird, der Fehler der Beobachtung oder α nur zu 1′ oder höchstens zu 1,5 angenommen werden kann; auch vermindert sich bekanntlich $\Delta \alpha$ und mithin auch Δx durch die Wiederholung der Beobachtung, im Verhältniſs von $\frac{\Delta \alpha}{\sqrt{n}}$, wenn n die Anzahl der Beobachtungen ist. Fände man nun z. B., daſs bei n Wiederholungen der Beobachtung, der wahrscheinliche Fehler des Mittels, die Fehlergränze, welche $= \frac{\Delta x}{\sqrt{n}}$, überschreite, so hätte man alsdann unstreitig das Recht, auf das Daseyn anderer Fehlerquellen zu schlieſsen.

§. 17.

Eine *zweite* Methode zur Messung der Leitungswiderstände ist die *Differentialmethode.* Wir nehmen hierbei an, das Instrument, das wir im vorigen Art. vorausgesetzt haben, werde auch hier gebraucht; mit der alleinigen Veränderung, daſs die beiden neben einander gewickelten Drähte, welche den Multiplicator bilden, *dort* hintereinander und in derselben Richtung, *hier* aber neben einander und in entgegengesetzter Richtung verbunden werden. Sind die Widerstände in beiden Verzweigungen gleich, so wird die Nadel im magnetischen Meridian verbleiben, und dieses Gleichgewicht wird von der Veränderlichkeit der Batterie nicht afficirt. Gesetzt nun, in dem einen Zweige des Mul-

Digitized by Google

tiplicators wäre der Widerstand x, in dem andern der Widerstand $x + \Delta x_1$ eingeschaltet, so erhielte man mit Beibehaltung der frühern Bezeichnungen, nach den bekannten Formeln

$$\text{IV.} \qquad \frac{E \Delta x_1}{(2r+m+x)(m+x)} = \Delta \alpha. \quad \text{Oder}$$

$$\text{V.} \qquad \Delta x_1 = \frac{\Delta \alpha (2r+m+x)(m+x)}{E},$$

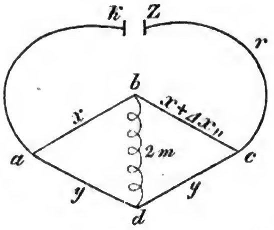
wobei Δx_1 als verschwindend klein gegen die übrigen Widerstände, die in der Kette befindlich sind, angenommen ist. Vergleichen wir nun die Differentialmethode mit der gewöhnlichen, so erhält man

$$\text{VI.} \quad 2\Delta x(2r+m+x)(m+x) = \Delta x_1 [4E^2 + (r+2m+x)^2],$$

woraus sich ergiebt, daſs, abgesehen von den bereits erwähnten Nebenumständen, die Differentialmethode vor der gewöhnlichen nur so lange den Vorzug verdient, als $\Delta x > \Delta x_1$, oder als $4E^2 + r^2 + 2m^2 > x^2 + 2rx$ ist. Man ersieht zugleich hieraus, daſs in dem Maaſse: als man dem Multiplicator eine gröſsere Anzahl Windungen giebt, wodurch E, und bei gleicher Form des Multiplicators auch m vergröſsert wird, der Vorzug der Differentialbussole einen weitern Umfang erhält.

§. 18.

Bei der *dritten* Methode endlich wird die Nadel ebenfalls im magnetischen Meridiane beobachtet, die Zweige des Multiplicators sind aber hier wieder hintereinander verbunden, und die Theilung des Stromes geschieht durch die hier abgebildete Wheatstone'sche oder Kirchhoff'sche Drahtcombination, deren Theorie ich übrigens als bekannt voraussetze.



Substituirt man die hier bezeichneten Werthe in die von Hrn. Poggendorff (Ann. Bd. 67, S. 276) gegebenen Formeln No. 9 und No. 15, so erhält man, unter der Voraussetzung, daſs $\Delta x_{\prime\prime}$ gegen x verschwindend klein sey,

VII. $$\frac{2Ey\,\Delta x_{\prime\prime}}{(rx+ry+2xy)\,(x+y+4m)}=\Delta\alpha=i_0.$$

Da y eine ganz willkührliche Gröſse ist, so fragt sich, wie der Leitungswiderstand dieser Drahtzweige beschaffen seyn müsse, damit diese Combination das Maximum der Empfindlichkeit gewähre, was der Fall seyn wird, wenn

$$\frac{y}{(rx+ry+2xy)(x+y+4m)}=\text{Maximum}$$

oder wenn

VIII. $$y^2=\frac{rx(x+4m)}{r+2x}.$$

Man ersieht hieraus, daſs y um so kleiner ist, je kleiner r ist, oder eine je gröſsere Oberfläche man der Batterie giebt. Da man aber dieses sowohl als den Leitungswiderstand von y ganz in seiner Gewalt hat, so kann man $y=r$ und beide verschwindend klein gegen x annehmen, wodurch sich die Formel VII ohne einen bedeutenden Fehler zu begehen vereinfacht und in

IX. $$\frac{2E\,\Delta x_{\prime\prime}}{3x(x+4m)}=\Delta\alpha$$

verwandelt. Vergleicht man nun diese Methode mit der Differentialmethode, so erhält man die Gleichung

X. $$\frac{2\,\Delta x_{\prime\prime}}{3x(x+4m)}=\frac{\Delta x_{\prime}}{(m+x)^2},$$

wonach der Drahtcombination vor der Differentialmethode der Vorzug gegeben werden muſs, je nachdem $\Delta x_{\prime}>\Delta x_{\prime\prime}$ oder $2(m+x)^2>3x(x+4m)$ oder $2m^2>x^2+8mx$. Es ergiebt sich also hieraus, daſs es nur so lange vortheilhaft ist, die erwähnte Drahtcombination anzuwenden, als Leitungswiderstände gemessen werden sollen, die kleiner als $\frac{1}{4}m$ sind, oder kleiner als ungefähr $\frac{1}{8}$ des Widerstan-

Digitized by Google

des, den der Multiplicator darbietet, wenn die beiden Zweige desselben hintereinander verbunden sind.

§. 19.

Der bessern Uebersicht wegen will ich hier die Resultate der vorhergegangenen Untersuchungen zusammenstellen, wonach

I. für die gewöhnliche Methode

$$\Delta x = \left(\frac{4E^2 + (r + 2m + x)^2}{2E}\right) \Delta \alpha,$$

II. für die Differential-Methode

$$\Delta x_1 = \frac{(2r + m + x)(m + x)}{E} \Delta \alpha,$$

III. bei Anwendung der Drahtcombination

$$\Delta x_{11} = \frac{(rx + ry + 2xy)(x + y + 4m)}{2Ey} \Delta \alpha,$$

wo Δx das von der Genauigkeit der Beobachtung $\Delta \alpha$ abhängige Maximum des möglichen Fehlers in der Bestimmung der Leitungswiderstände bedeutet. y ist, wie gesagt, zwar eine willkührliche Gröſse, die, wenn man sich nur *eines* galvanischen Elementes von groſser Oberfläche bedient, meist als verschwindend klein in Rechnung gebracht werden kann, bei der es aber doch unter Umständen erforderlich seyn wird, sie der oben gegebenen Formel (VIII) entsprechend einzurichten.

§. 20.

Da, wie wir schon oben erwähnt haben, die *gewöhnliche* Methode an den Uebelständen leidet, welche eine, wenn auch nur geringe Veränderlichkeit der Kette mit sich führt, auſserdem aber bei der Beobachtung im Meridiane, ohne besonders groſse constructive Schwierigkeiten, eine ungleich gröſsere Schärfe durch feststehende Mikroskope erlangt werden kann, so ist eigentlich nur die Rede davon, unter den beiden letzterwähnten Methoden die zweckmäſsigste Wahl zu treffen. Wir haben schon oben gese-

Digitized by Google

hen, daſs die *Differentialmethode* in Bezug auf die Gröſse der zu messenden Leitungswiderstände einen viel gröſsern Umfang hat, als die *Drahtcombination.* Aber man hat es der *Differentialmethode* zum Vorwurfe gemacht, daſs sie nur unter *der* Bedingung genaue Resultate giebt, wenn die beiden Paralleldrähte vollkommen symetrisch angeordnet sind. Die Erfüllung dieser Bedingung hat allerdings groſse Schwierigkeiten und hängt gewissermaſsen vom Zufalle ab. In der That habe ich schon früher (Art. 79) erwähnt, daſs meine Differentialbussole einen kleinen Ausschlag giebt, wenn die beiden Paralleldrähte in entgegengesetzter Richtung fortlaufend mit einander verbunden werden. Indessen wird dieser Fehler vollständig beseitigt, wenn man sich der a. a. O. beschriebenen Methode bedient, welche die Borda'sche genannt werden kann, obgleich der Erfinder sie nur auf Wägungen angewandt hat. Diese Methode erfordert bekanntlich zwei Beobachtungen statt einer, und in unserm Falle ein doppeltes Voltagometer. Wenn indessen eine Reihe von Widerständen gemessen werden soll, die wenig von einander abweichen, so kann man sich das Verfahren auf folgende Weise so erleichtern, daſs es nicht nöthig ist, in derselben Reihe mehr als *eine* Messung *zweimal* zu wiederholen. In den Paralleldraht I. schaltet man nämlich ein Voltagometer und einen Draht R ein, dessen Widerstand wo möglich der gröſste in der zu messenden Reihe sey; in den Paralleldraht II. aber ein anderes Agometer, das so lange gedreht wird, bis die Nadel wieder einspielt, und das gewissermaſsen als constantes Gegengewicht dient. Entfernt man nun R und stellt durch Drehen des ersten Voltagometers, z. B. bis auf x, das Gleichgewicht wieder her, so hat man genau $R = x$. Hier waren also zwei Beobachtungen nöthig. Dreht man nun das erste Agometer auf seinen Nullpunkt wieder zurück und schaltet nach und nach die Widerstände $R_{,}$ $R_{,,}$ $R_{,,,}$ u. s. w. ein, so wird man, zur Herstellung des Gleichgewichts, das Agometer nur um geringe Quantitäten $\varDelta_{,}$ $\varDelta_{,,}$ $\varDelta_{,,,}$ u. s. w. zu drehen brauchen. Man erhält demnach schon durch eine

Digitized by Google

Beobachtung $R_{,} + \Delta_{,} = x$ und $R_{,} = x - \Delta_{,}$, $R_{,,} = x - \Delta_{,,}$, $R_{,,,} = x - \Delta_{,,,}$ u. s. w.

§. 21.

Indessen hat es auch keine Schwierigkeit, für den Fehler des Multiplicators die Correction k zu finden. Miſst man nämlich einen Widerstand x erst in dem einen Paralleldrahte, dann in dem andern, so erhält man die Gleichungen

$$p = kx \text{ und}$$
$$x = kq$$

und daraus $x = \sqrt{pq}$ und $k = \sqrt{\frac{p}{q}}$ wo p und q die respectiven Angaben des Agometers sind. Oder man miſst den Widerstand x erst nach der Borda'schen Methode und dann so, daſs man ihn in einen Zweig und das Voltagometer in den andern Zweig des Multiplicators einschaltet, wodurch man sogleich $k = \frac{p}{x}$ oder $k = \frac{x}{q}$ erhält. Man wird natürlich diesen Coëfficienten k nicht bloſs aus einer Messung bestimmen, sondern aus mehreren und nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnen. Ein Beispiel dieser Bestimmung ist §. 26. Tabelle III. gegeben.

§. 22.

Ganz dasselbe Verhältniſs nun findet auch bei Anwendung der *Drahtcombination* statt. An die Stelle des Fehlers im Multiplicator tritt hier die Ungleichheit im Widerstande der durch η bezeichneten Zweigdrähte ad und dc, die, ungeachtet einer möglichsten Gleichheit der Dimensionen beider Drähte, um so weniger auſser Acht gelassen werden darf, als es schwieriger ist, diese Widerstände ihrer Kleinheit wegen mit der nöthigen Genauigkeit auf directe Weise zu bestimmen. Man wird demnach auch hier seine Zuflucht zu der Borda'schen Methode und ihren Erleichterungen nehmen müssen, oder durch eine Anzahl Beobachtungen das Verhältniſs $\frac{ad}{dc} = \sqrt{\frac{p}{q}}$, wie früher, ein für

Digitized by Google

allemal bestimmen müssen. Wir sehen also hieraus, daſs auch in Bezug auf eine gröſsere Einfachheit die *Drahtcombination* keine Vorzüge vor der *Differentialmethode* darbietet.

§. 23.

Die *Drahtcombination* indessen bietet den unschätzbaren Vortheil dar, durch beliebige Abänderung des Verhältnisses $\frac{ad}{dc}$ extreme Widerstände oder solche messen zu können, die, ihrer Kleinheit wegen, innerhalb der Beobachtungsgränze liegen, oder die so groſs sind, daſs sie die gemessenen Widerstände, die man zu seiner Disposition hat und die zur Vergleichung dienen, überschreiten. Es ist nämlich einleuchtend, daſs, wenn man eine Bestimmung nach der Borda'schen Methode machen will, man immer zweier, dem zu messenden Drahte aequivalenter Drahtlängen bedarf, wovon die eine bekannt und in den gewählten Einheiten ausgedrückt seyn muſs. Dagegen versteht es sich, daſs bei einer groſsen Differenz der Drähte *ad* und *dc* ihr Verhältniſs auch aus einer desto gröſsern Anzahl Messungen abgeleitet werden muſs. Ein Beispiel in Bezug auf die Messung kleiner Widerstände habe ich selbst schon früher gegeben (*Galv. u. electrom. Versuche*, 2. *Reihe*, 1. *Abth.*, *Art.* 22, *Bull. scient. T. V*, *No.* 6) [1]).

§. 24.

Bei gewöhnlichen Galvanometern würde es schwierig seyn, sich die eben erwähnte Bequemlichkeit zu verschaffen, man müſste denn den Multiplicator aus einer groſsen Anzahl Drahtverzweigungen bestehen lassen und diese dem Bedürfnisse gemäſs combiniren. Ich befinde mich indessen schon seit längerer Zeit im Besitze eines Spiegelinstruments, zu dessen Aufstellung und Prüfung ich aber bis jetzt *noch* keine Gelegenheit hatte. Dasselbe besitzt zwei Multiplicatorrollen, die unabhängig von einander sind und die *leicht* in verschiedene Entfernungen von der Bussole geschoben

1) Ann. Bd. 69, S. 182.

Digitized by Google

werden können. Indem die Einwirkung der Multiplicatorrollen auf die Nadel, je nach der Entfernung derselben vom Aufhängepunkt, verschieden ausfällt, erhält dieses Instrument, wenn man damit Bestimmungen nach der Differentialmethode macht, den zuletzt erwähnten Vortheil der Drahtcombination.

§. 25.

Ich habe schon oben Art. 146 erwähnt, daſs ich es für unzweckmäſsig halte, dem Voltagometer einen groſsen Umfang zu geben. Die Länge der Quecksilberröhren ist daher auf 9″ beschränkt worden, so daſs der ganze Umfang des Instruments nur bis zum Widerstande eines Platindrahts von 18″ Länge und 0″,0355 Durchmesser reicht. Auf einer solchen Länge haben Versuche eine vollkommene Gleichförmigkeit des Drahtes ergeben, so daſs die Widerstände den Drahtlängen proportional sind. Als Einheit ist daher 1″ des erwähnten Platindrahtes angenommen. Mit Hülfe dieses Quecksilberagometers ist nun das erste System von 11 Hülfsdrähten bestimmt, die vorher so abgemessen waren, daſs der Widerstand jedes derselben ungefähr 16″ Platindraht aequivalent war. Ein zweites, drittes und viertes System besteht jedes ebenfalls aus 11 Drähten, von denen jeder respective ungefähr 160, 1600 und 16000 Einheiten Widerstand besitzt, so daſs eins dieser Systeme immer durch Hülfe des vorhergehenden bestimmt werden kann. Der ganze disponible Widerstand wird demnach, wenn die Messungen der beiden letzten Systeme gemacht seyn werden, ungefähr 195,000 Zoll Platindraht der angegebenen Dicke oder 391,000 Fuſs Kupferdraht von 0″,0643 Durchmesser aequivalent seyn. Die zu diesen *Widerstandssystemen* angewandten Drähte bestehen aus Neusilber, sind doppelt mit Baumwolle besponnen, nachher durch geschmolzenes Wachs gezogen und auf kleine Rollen aufgewickelt, die hernach in einem gemeinschaftlichen Kasten befestigt und mit Gambey'schem Kitt vergossen sind. Die Enden der Drähte sind an Platten befestigt, welche

Digitized by Google

mit Klemmschrauben versehen sind, um die nöthigen Verbindungen herzustellen. Ich habe keine Zeichnung der von mir getroffenen Anordnung gegeben, weil solche Einrichtungen den verschiedenen Bedürfnissen gemäſs auf mannigfaltige Weise abgeändert werden können.

§. 26.

Zum Schlusse erlaube ich mir, mehrere zu verschiedenen Zeiten gemachte Beobachtungsreihen mitzutheilen, um danach den Grad der Genauigkeit der mit dem *Quecksilber-Voltagometer* angestellten Messungen beurtheilen zu können. In den Tabellen I. und II. sind die zu den beiden ersten (§. 25) Widerstandssystemen gehörigen Leitungswiderstände zusammengestellt; in der Tabelle III. ist aus zwei Reihen Messungen des zweiten Widerstandssystems der Correctionscoëfficient für den Multiplicator (§. 21), nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet.

Tabelle I.

Nummer der Drahtrolle.	I. Reihe, angestellt am 6. August 1846.	II. Reihe, angestellt am 31. März 1847.	III. Reihe, angestellt am 9. Oktober 1848.	IV. Reihe, angestellt am 9. November 1848.	Mittel aus den 4 Reihen.
1	15,93	15,93	15,92	15,94	15,9300
2	15,82	15,80	15,79	15,78	15,7975
3	15,65	15,63	15,61	15,60	15,6225
4	15,90	15,91	15,89	15,89	15,8975
5	15,83	15,82	15,84	15,82	15,8275
6	16,09	16,10	16,08	16,08	16,0875
7	15,91	15,93	15,94	15,92	15,9250
8	16,03	16,02	16,02	16,00	16,0175
9	15,48	15,43	15,48	15,42	15,4525
10	15,79	15,76	15,76	15,73	15,7600
11	15,89	15,85	15,83	15,84	15,8525
Summe	174,32	174,18	174,16	174,02	174,17

Ta-

Tabelle II.

Nummer der Drähte.	I. Reihe, angestellt am 31. März 1847.	II. Reihe, angestellt am 11. Okt. 1848.	III. Reihe, angestellt am 31. Dec. 1848.	Mittel aus den drei Reihen.
12	159,72	159,59	159,54	159,62
13	159,01	150,00	158,97	158,99
14	156,32	156,30	156,28	156,30
15	158,13	158,18	158,17	158,16
16	159,30	159,28	159,33	159,30
17	157,36	157,41	157,37	157,38
18	157,52	157,58	157,57	157,56
19	156,29	156,33	156,34	156,32
20	158,41	158,41	158,42	158,41
21	158,65	158,77	158,76	158,73
22	158,25	158,30	158,35	158,30
Summe	1738,96	1739,15	1739,10	1739,07

Tabelle III.

Nummer der Drähte.	Nach der Borda'schen Methode. x.	Durch einfache Messung. p.	Berechnung. $x' = 0,9990533\ p$.	Differenz. $x - x'$.
12	159,54	159,88	159,53	+ 0,01
13	158,97	159,34	158,99	— 0,02
14	156,28	156,59	156,25	+ 0,03
15	158,17	158,49	158,15	+ 0,02
16	159,33	159,64	159,33	± 0,00
17	157,37	157,69	157,35	+ 0,02
18	157,57	157,91	157,57	± 0,00
19	156,34	156,69	156,35	— 0,01
20	158,42	158,79	158,44	— 0,02
21	158,76	159,12	158,44	— 0,01
22	158,35	158,71	158,36	— 0,01

Hierbei will ich bemerken, daſs alle Messungen der Tabelle I. und II. mit der öfters erwähnten Differentialbussole, nach der sogenannten **Borda**'schen Methode angestellt worden sind. Nur bei der vierten Reihe der Tabelle I. wurden beide Multiplicatordrähte hinter einander verbunden und die *Drahtcombination* eingeschaltet, um die Nadel im magnetischen Meridiane beobachten zu können.

Digitized by Google

Indessen wurde auch hierbei die Borda'sche Methode mit den oben erwähnten Abkürzungen angewandt.

§. 27.

Aus der Tabelle II. berechnet sich nun der wahrscheinliche Fehler jeder Beobachtung zu 0'',012 und der wahrscheinliche Fehler des Mittels zu $\frac{0'',012}{\sqrt{4}} = 0'',006$. Aus der Tabelle II. aber ergiebt sich der wahrscheinliche Fehler jeder Beobachtung 0'',029 und der wahrscheinliche Fehler des Mittels zu $\frac{0'',029}{\sqrt{3}} = 0,017$. Läſst man indessen die besonders abweichende erste Beobachtung der Tabelle II. weg, so erhält man als wahrscheinlichen Fehler jeder Beobachtung 0'',023 und als wahrscheinlichen Fehler des Mittels 0'',0135. Die Summen sind bei den Beobachtungen der Tabelle I. mit einem wahrscheinlichen Fehler von 0'',082 und das Mittel mit einem wahrscheinlichen Fehler von 0'',041 behaftet. Aus der Tabelle II. ergeben sich diese Fehler respective zu 0'',067 und 0'',040. Erwähnen will ich, daſs bei Bestimmung der Drahtrollen No. 12 — No. 22 die mittlere Summe des Widerstandes der Drahtrollen No. 1 — No. 10 mit 158,32 in Rechnung gebracht worden ist. Ich habe die Beobachtungen beider Reihen absichtlich nicht mit einander vermischt, weil, wie aus den oben gegebenen Formeln hervorgeht, die Genauigkeit mit der Gröſse der Widerstände abnimmt; und so beträgt denn in der That der wahrscheinliche Fehler des zweiten Widerstandssystems mehr als das Doppelte des wahrscheinlichen Fehlers des ersten Systems. Die Beobachtungen jedes Systems für sich dagegen konnten zusammengefaſst werden, weil die Unterschiede im Widerstande der einzelnen Drahtrollen zu gering sind, um in Bezug auf die Genauigkeit von irgend einem Einflusse zu seyn. Aus der fünften Columne der Tabelle III. ergiebt sich der wahrscheinliche Fehler jeder Beobachtung nur zu 0'',01139. Derselbe liegt also durchaus in den Gränzen der Genauigkeit, womit die Scale abgelesen werden kann.

Digitized by Google

§. 28.

Der wahrscheinliche Fehler von 0″,006, wie wir ihn oben gefunden haben, erscheint unglaublich gering, wenn wir ihn mit den Messungen vergleichen, welche durch das gewöhnliche mit Neusilberdraht bewickelte Voltagometer angestellt werden. Da nämlich nach einer gemachten Vergleichung ungefähr 35″ meines Platindrahtes einer Windung meines Voltagometers aequivalent sind, so wäre der wahrscheinliche Fehler 0″,006 = 0,00017 Windungen des Voltagometers, eine Genauigkeit, die sich mit dem letztern Instrumente nie wird erreichen lassen. Drückt man die wahrscheinlichen Fehler in Theilen des gemessenen Widerstandes aus, so erhält man für die I. Tabelle 0,006 : 16 = 0,00038 und für die II. Tabelle 0,0135 : 160 = 0,000084. Indessen ist es keinesweges leicht geworden, eine solche dem gegenwärtigen Standpunkte der Galvanometrie mehr als genügende Genauigkeit zu erlangen. Da nämlich meine Bussole den Erschütterungen jedes vorbeifahrenden Wagens ausgesetzt ist, auch die Nadel schon wahrnehmbare Ablenkungen erfährt, wenn ein Wagen vor dem Hause hält oder kleine Truppenabtheilungen mit Gewehren und aufgesteckten Bajonetten vorbeigehen, so konnten die Beobachtungen nur des Nachts oder zur Winterzeit, nach gehörigem Schneefalle, angestellt werden. Bei weitem störender bei diesen Beobachtungen aber sind die Variationen des terrestrischen Magnetismus und namentlich der Declination, die nicht selten eine scharfe Messung geradezu unmöglich machen und ein äuſserst zeitraubendes Abwarten erfordern, indem nur solche Messungen notirt werden dürfen, bei denen nach Aequilibrirung der Drähte durch das Voltagometer, die Nadel genau wieder auf das Fadenkreuz zeigt, das vor dieser Aequilibrirung jedesmal in den magnetischen Meridian eingestellt wird. Erkundigungen, die ich nach solchen Störungen öfters auf der hiesigen im Bergkorps befindlichen magnetischen Station einzog, ergaben dann, daſs auch dort solche Störungen beobachtet worden waren, so daſs andere zufällige Umstände, auf die ich an-

Digitized by Google

fangs bei meiner Bussole vermuthete, bei diesen Veriationen nicht im Spiele waren.

Ich kann nicht unterlassen, es dankbarlichst zu erwähnen, wie sehr mir der Hr. Dr. **Moritz** aus Dorpat bei einem Theile dieser Beobachtungen behülflich gewesen ist.

IV. *Ueber die latente Wärme des Wasserdampfs bei Sättigung unter verschiedenem Druck; von Hrn. V. Regnault.*

(Neunte Abhandlung aus dem bereits in diesen Annalen Bd. 74, S. 202 näher bezeichneten Werk: *Relation des expériences entreprises etc. pour déterminer les principales lois et les donnés numériques, qui entrent dans le calcul des machines à vapeur.*)

In dieser neunten Abhaudiung beabsichtige ich die Wärmemengen zu bestimmen, die man *einem* Kilogramm Wasser von 0° zuführen muſs, um es unter verschiedenen Drucken in gesättigten Dampf zu verwandeln, diese Wärmemengen ausgedrückt durch die Zahl von Kilogrammen flüssigen Wassers, welche durch sie von 0° auf 1° C. erwärmt werden können.

Black machte zuerst, gegen die Mitte des vorigen Jahrhunderts, die wichtige Beobachtung, daſs bei der Bildung des Wasserdampfs eine groſse Menge Wärme absorbirt wird; er machte sogar einige Versuche, um dieselbe zu messen. Er stellte ein kleines Gefäſs voll Wasser auf den Deckel eines eisernen Ofens, in welchem er das Feuer so regelmäſsig unterhielt, daſs anzunehmen war, das Gefäſs erhielte in gleichen Zeiten beinahe gleiche Wärmemengen. Er verglich alsdann die Zeit, welche das Wasser gebrauchte, um ins Sieden zu kommen, mit derjenigen, die das Wasser zu seiner vollständigen Verdampfung erforderte. Dieser Versuch, zwar hinlänglich um die bei der

Digitized by Google

Verdampfung stattfindende Wärme-Absorption nachzuweisen, war jedoch zu grob, um dieselbe genau zu messen. Black selbst sah dieſs ein, und machte später im Verein mit dem Dr. Irvine neue Versuche, bei denen er die Mengungs-Methode anwandte, welche er zur Bestimmung der specifischen Wärme der Körper ersonnen hatte. Zu dem Ende bediente er sich einer gewöhnlichen Destillirblase und maſs die Temperatur-Erhöhung, welche das das Schlangenrohr umgebende kalte Wasser durch die Verdichtung einer gewissen Menge Dampf erlitt. So fand Black die Zahl 530, eine viel zu kleine, da er nicht die nöthigen Berichtigungen angebracht hatte [1]).

Der berühmte Watt machte zu wiederholten Malen Versuche über diesen Gegenstand; er begann dieselben sogar in Aufforderung von Black, dessen Schüler er war. Die ersten Versuche von Watt gehen bis zum Jahre 1765 zurück; sie gaben ihnen die Zahl 766, welche er selbst für ungenau hielt. Im Jahre 1781 nahm er den Gegenstand wieder auf und machte die Versuche, welche im Artikel „*Steam*“ der *Mechanical Philosophy* von Robinson (Brewster's, Ausgabe T. II. p. 5) beschrieben sind [2]).

1) *Lectures on the elements of chemistry*, T. I.

2) Watt beschreibt hier die Versuche über die latente Wärme, welche er im Februar und März 1781 machte, folgendermaſsen.

Ich nahm ein kupfernes Rohr von $\frac{3}{8}$ Zoll innerem Durchmesser, $\frac{1}{50}$ Zoll Dicke und 5 Fuſs Länge, gekrümmt an einem Ende auf einer Länge von 3 Zoll; ich befestigte es hermetisch an den Schnabel eines Theekessels in solcher Neigung, daſs der gekrümmte Theil sich 2 Fuſs höher als dieser Schnabel befand; ein Propfen mit einem Loch von 0,2 Zoll Durchmesser, in welchem eine Federpose steckte, wurde in die Oeffnung des gekrümmten Endes geschoben.

Der Kessel wurde zur Hälfte mit Wasser gefüllt, dann der Deckel mit Mehlkleister verstrichen und durch ein gegen den Handgriff des Kessels gestemmtes Stück Holz befestigt. Andrerseits goſs man $2\frac{1}{2}$ Pfund Wasser in ein weiſsblechernes Gefäſs von 4 Zoll Tiefe und 6 Zoll Weite; es füllte dasselbe bis zur Höhe von $2\frac{1}{2}$ Zoll. Das Wasser wurde sorgfältig gewogen, indem man das Blechgefäſs und eine zuvor mit Leinöl getränkte und dann auf dem Ofen getrocknete Papierscheibe tarirte

Dieſs Gefäſs wurde auf einen Tisch gestellt und mit Leinwand umhüllt. Das Wasser des Kessels wurde eine Stunde lang im Sieden ge-

Digitized by Google

Das Mittel aus 11 Bestimmungen ergab die Zahl 625,2, welche Watt indeſs für zu klein hielt, weshalb er die Zahl 633,3 als die wahrscheinlichere annahm.

Rumford hat dasselbe Element mittelst seines Calorimeters zu bestimmen gesucht. Das Wasser befand sich in einer Glasretorte, deren in der Luft aufsteigender Hals mittelst eines Pfropfens in der Mündung des Schlangenrohrs seines Calorimeters steckte. So fand Rumford in

halten, und sobald man in der Federpose am Ende der kupfernen Röhre des Kessels keine Wassertropfen sich mehr verdichten sah, tauchte man dieſs Rohr in das Blechgefäſs. Der Dampf verdichtete sich unter Geräusch und erwärmte das im Gefäſs enthaltene Wasser, welches fortwährend umgerührt wurde, um seine Temperatur gleichförmig zu halten. Man setzte den Versuch fort, bis die Temperatur des Wassers um 70° bis 80° F. gesteigert worden, wozu 4 bis 6 Minuten erforderlich waren. Nach Verlauf von 10 Sekunden kam das Thermometer zum Stillstand; sogleich nach Ablesung der stationären Temperatur bedeckte man das Blechgefäſs, um die Verdampfung des Wassers zu verhüten, mit der geölten Papierscheibe und wog es sehr sorgfältig.

Nachdem die Versuche beendigt waren, trocknete man das Blechgefäſs und stellte es in einen Saal, dessen Temperatur etwa 40° F. betrug, lieſs es daselbst eine halbe Stunde verweilen, damit es sich mit dem umgebenden Mittel ins Gleichgewicht setzte, und goſs dann 2 Pfd. Wasser von 76° F. hinein; die Temperatur dieses Wassers sank auf 75°,5 herab.

Für einen Unterschied von 35,5 Graden bei 2 Pfund Wasser, also für einen von 44 Graden bei $2\frac{1}{2}$ Pfund, muſs man $\frac{1}{2}$ Grad Wärme als absorbirt vom Blechgefäſs in Rechnung nehmen. Die Temperatur des Saals, in welchem die Versuche angestellt wurden, betrug etwa 56° F.

Auf die eben angezeigte Weise wurden 11 Versuche ausgeführt, die wie im folgenden Beispiel zur Berechnung der latenten Wärme dienten:

Temperatur des Wassers im Blechgefäſs, vorher	43°,5	
Temperatur des Wassers im Blechgefäſs, nachher	89 ,5	
Temperatur-Erhöhung	46 ,0	
Wärme, vom Gefäſs aufgenommen	0 ,5	
Gesammte Erhöhung	46 ,5	
Gewicht des Wassers im Gefäſs, vorher	17500	Gran
Gewicht des Wassers im Gefäſs, nachher	18260	„
Verdichteter Wasserdampf	760	„

Folglich hat man:

$$17500 \times 46{,}5 = 760\ (x - 89{,}5).$$

drei Versuchen die Zahlen 669,0, 670,8 und 671,9 [1]). Diese Zahlen sind zu groſs. Bei der von Rumford gewählten Einrichtung verdichtete sich eine gewisse Menge des Dampſs in dem im Calorimeter steckenden Theil des Retortenhalses, trat demselben Wärme ab und floſs dessenungeachtet im flüssigen Zustand in die Retorte zurück.

Ure veröffentlichte in den *Philosophical Transactions f.* 1818 *p.* 385 eine Abhandlung, in welcher er sich vornahm, die latente Verdampfungswärme einer groſsen Anzahl flüchtiger Substanzen zu bestimmen. Ure's Versuche sind mit einem sehr einfachen, aber keiner genauen Resultate fähigen Apparate angestellt. Dieser Apparat bestand aus einer kleinen Glasretorte, deren sehr kurzer Hals in einen kugelförmigen Recipienten aus dünnem Glase von 3 Zoll engl. Durchmesser hineinreichte. Dieser Recipient war umgeben von einer gewissen Menge Wasser, die sich in einem cylindrischen Glasgefäſs befand. In die Glasretorte wurden 200 Gran der zu untersuchenden Flüssigkeit gebracht und mittelst einer Argand'schen Lampe rasch

No. des Vers.	Kaltes Wasser im Gefäſs.		Gewicht des verdichteten Dampſs.	Temper. des erwärmten Wassers.	Temperaturanwuchs.	Summe der sensibelen und latent. Wärme.	
	Gewicht. Gran.	Temper. F°.	Gran.	F°.	F°.	F°.	C°.
1	17500	43°,5	760	89,5	46°,5	1159,5	626,5
2	do.	44 ,5	708	86,5	42 ,5	1136,9	613,7
3	do.	44 ,5	899	98,0	54 ,0	1149,1	620,4
4	do.	44 ,5	467,6	73,5	29 ,5	1175,6	637,1
5	do.	44 ,5	369	67,25	23 ,0	1158,0	625,2
6	do.	47 ,5	642	87,0	40 ,0	1177,3	636,0
7	do.	49 ,0	588,5	84,5	36 ,0	1155,0	623,6
8	do.	47 ,0	675	87,5	41 ,0	1150,5	622,3
9	do.	45 ,0	680,5	86,5	42 ,0	1166,5	630,1
10	do.	45 ,0	664,25	85,5	41 ,0	1165,7	629,8
11	do.	45 ,0	975	102,0	57 ,5	1134,0	612,9
					Mittel	1157,1	625,2

Mehrere Fehlerquellen wirken auf die Resultate dieser Versuche ein und streben meistens die Zahl zu klein zu machen. Nach dieser Betrachtung glaube ich, daſs man die Zahl 960 + 212 oder 1172 (633°3 C.) als Summe der sensiblen und latenten Wärme annehmen könne.

1) *Biot, Traité de physique, T. IV. p.* 710.

destillirt. Das Wasser im kleinen Calorimeter wurde mittelst des Thermometers, welches seine Temperatur angab, fortwährend umgerührt. So fand Ure die Zahl 637,5 als Ausdruck der Wärmemenge, welche ein Kilogramm Wasser von 0° aufnimmt, um sich unter 760 Millm. Druck in gesättigten Dampf zu verwandeln. Allein es ist zu bemerken, wie schon Brix hervorhob [1]), daſs Ure's Resultate nach einer unrichtigen Formel berechnet sind, und sich die vorstehende Zahl bei Anwendung der richtigen Formel auf die Zahlenangaben seines Versuchs auf 593,4 reducirt.

In der erwähnten Abhandlung (p. 387) giebt Ure an, es hätten Lavoisier und Laplace die Zahl 655 gefunden. In den von diesen berühmten Gelehrten veröffentlichten Abhandlungen habe ich indeſs vergebens nach dieser Bestimmung gesucht.

In Biot's *Traité de phys. T. IV. p.* 713 findet man, daſs Hr. Gay-Lussac einerseits und die HH. Clément und Desormes andrerseits dieselbe Zahl 650 gefunden hätten. Ich habe nirgends das Detail ihrer Versuche auffinden können.

Die wichtigsten und neuesten Versuche über den uns beschäftigenden Gegenstand verdanken wir Hrn. Despretz und Hrn. Brix.

Zu einer ersten Reihe von Versuchen gebrauchte Hr. Despretz einen dem Rumford'schen ähnlichen Apparat [2]). Der Hals der die Flüssigkeit enthaltenden Retorte reichte in ein kupfernes Schlangenrohr, welches durch einen länglichen, viereckigen Kasten von demselben Metall ging und aus einer seiner Wände herausragte. Die verdichtete Flüssigkeit floſs durch das Schlangenrohr in das zu dem Ende auſserhalb aufgestellte Gefäſs. Der Kasten enthielt 2703 Grm. Wasser. So fand Hr. Despretz für die Gesammtwärme die Zahl 631.

Zu einer zweiten Reihe von Versuchen wandte Hr. Despretz ein Calorimeter von weit beträchtlicheren Dimensio-

1) Pogg. Ann. Bd. 55, S. 351.

2) *Ann. de chim. et de phys. T. XXIV. p.* 323.

Digitized by Google

nen an; denn es enthielt 30 Liter Wasser. Die verdichtete Flüssigkeit blieb auf dem Boden des Schlangenrohrs und konnte genau gewägt werden. Diese Reihe gab eine etwas gröſsere Zahl als die erste, nämlich 640.

Hr. Brix erörtert in seiner Abhandlung umständlich die Fehlerquellen, welche auf die Resultate der Mengungsmethode einwirken, wenn man sie zur Bestimmung der latenten Wärme der Dämpfe anwendet, und er sucht durch langes Probiren die Summe dieser Fehler möglichst klein zu machen. Allein Hr. Brix hatte hauptsächlich den Zweck, die latenten Wärmen anderer Flüssigkeiten als Wasser zu bestimmen und wahrscheinlich daher hat er seinem Apparat so kleine Dimensionen gegeben [1]). Aber in diesem Fall erlangt die Summe der Berichtigungen nothwendig einen relativ sehr groſsen Werth und in Folge dessen wird der gesuchte absolute Werth unsicherer.

Wie dem auch sey: Hr. Brix findet durch seine Versuche für den Wasserdampf dieselbe Zahl 640, welche Hr. Despretz bei seiner zweiten Arbeit erhalten hat.

Aus Vorstehendem ersieht man, daſs die von verschiedenen Experimentatoren erhaltenen Zahlen bedeutend von einander abweichen; allein es ist auch zu bemerken, daſs die Versuche der HH. Despretz und Brix, die am meisten Zutrauen verdienen, zu einerlei Resultate führen.

Die Mechaniker haben zu ihren Berechnungen meistens die Zahl 650 angewandt.

Die eben aufgezählten Arbeiten hatten nur die Bestimmung der latenten Wärme der Dämpfe unter gewöhnlichem Druck der Atmosphäre zum Zweck. Viel weniger zahlreich und sehr unvollkommen sind die Untersuchungen, welche die Bestimmung desselben Elements unter anderen Drucken zum Ziel hatten.

Watt nahm an, *daſs die Wärmemenge, welche man einem Kilogramm flüssigen Wassers von 0° zur Verwandlung in Dampf ertheilen muſs, unter jedem Druck constant sey*, daſs mithin diese Menge für jegliche Temperatur des

1) Pogg. Ann. Bd. 55, S. 341.

Digitized by Google

Dampfs dieselbe sey, sobald sich nur der Dampf im Sättigungszustand befindet.

Dieses, unter dem Namen *des Watt'schen Gesetzes* bekannte Gesetz darf indeſs nur als eine Hypothese des berühmten Mechanikers betrachtet werden, denn Watt gründete es nicht auf directe Versuche. Er machte nur einen einzigen Versuch unter geringerem Druck als dem der Atmosphäre und dieser eine Versuch war sehr unvollkommen, wie Watt selber zugab [1]).

1) Ueber diesen Versuch läſst Watt in der *Mechanical Philosophy* von Robinson *T. II. p.* 8. sich folgendermaſsen aus:

Nicht zufrieden mit den Versuchen, die ich 1765 in Glasgow zur Bestimmung der latenten Wärme des Wasserdampfs in groſser Eile angestellt hatte, machte ich 1783 andere, die mir aber auch keine genügendere Resultate lieferten. Ich werde den angewandten Apparat und die gemachten Versuche kurz beschreiben, hoffend, daſs sie den Personen nützlich seyn können, die sich sorgfältiger mit demselben Gegenstand beschäftigen wollen.

Eine kleine Destillirblase von Weiſsblech *A* (Fig. 1. Taf. II) umgeben von einem Bad communicirte, mittelst einer Röhre, mit den doppelten Kegeln *B* und *C*, von denen jeder unten eine kleine, durch einen kupfernen Stöpsel verschlossene Oeffnung besaſs. Die Röhre hatte in *D* eine Oeffnung, die sich auf dieselbe Weise verschloſs. Die konische Oeffnung in *A* wurde durch einen guten Korkstöpsel verschlossen.

In die Blase goſs man eine Pinte Wasser und ebenso viel in das Bad; dann stellte man dieses auf einen Ofen und brachte das Wasser zum Sieden. Man lieſs den Dampf aus *B* und *C* entweichen, bis alle Luft ausgetrieben war. Alsdann verschloſs man die Oeffnung *C* und tauchte sie sogleich ins Wasser, um den Eintritt von Luft zu verhindern. Länger lieſs man die Luft aus *B* entweichen und sobald diese Oeffnung verschlossen war, tauchte man sie gleichfalls in das Wasser.

Nun goſs man kaltes Wasser in das Bad bis zur gänzlichen Bedeckung der Mündung und ihres Stöpsels, wodurch die Spannung des Dampfs in der Blase und den beiden Doppelkegeln sogleich abnahm.

Dann tauchte man den Doppelkegel *B* in ein Blechgefäſs von 6 Zoll Tiefe und $8\frac{3}{4}$ Zoll Durchmesser, das auf 5 Zoll Höhe mit kaltem Wasser gefüllt war. Dieſs Wasser wog 62800 Gran. Die Anfangstemperatur betrug 51°,75. Die Erkaltung des Recipienten *B* bewirkte die Destillation einer gewissen Menge Wasser, das sich darin verdichtete. Sobald man glaubte, daſs eine hinlängliche Menge übergegangen war, nahm man den Stöpsel bei *D* fort, worauf die Luft in den Apparat eintrat und die Destillation unterbrach. Die Temperatur des Wassers im

Digitized by Google

Southern und Crighton machten 1803 ausgedehntere Versuche, um zugleich die Dichtigkeit des Wasser-

Condensator war auf 61° gestiegen; sie hatte sich also während des Versuchs um 9°,25 erhöht. Man nahm den Doppelkegel *B* fort, wägte das darin verdichtete Wasser und bestimmte dessen Temperatur. Diese Temperatur betrug 62° und das verdichtete Wasser wog 534 Gran. Es wurden 6 Gran hinzugefügt, um das den Wänden anhaftende Wasser zu ersetzen; dieſs gab im Ganzen 540 Gran. Die Temperatur des Wasserbades betrug zu Anfange des Versuchs 134° und zu Ende desselben 158°; mithin war im Apparat ein Druck von etwa $\frac{1}{3}$ Atmosphäre zurückgeblieben. Der Versuch dauerte 9 Minuten. Eine Mauer schützte den Refrigerator vor der Wärme des Ofens. Die Temperatur des Saals betrug 58°.

Der Doppelkegel *B* wog 1000 Gran. Seine Temperatur war anfangs 134° und am Schluſs des Versuchs 62°; Unterschied: 72°. Die Dichte des Weiſsblechs beträgt 7,5; der Doppelkegel, dessen Volum $\frac{1000}{7,5}$ betrug, entsprach 134,6 Gran Wasser und da seine spec. Wärme etwa 0,75 war, so betrug sein Wasserwerth 101 Gran. Da diese Wärme nicht von dem im Kegel verdichteten Dampf geliefert wurde, so muſste man sie abziehen von der vom Kühlwasser erlangten Wärme, oder, was auf dasselbe hinauslief, man muſste vom Gewichte dieses Wassers 101 Gran abziehen. So hatte man:

Gewicht des Wassers im Abkühler	62800	Gran
Davon 101, als Wasserwerth des Kegels	101	„
Rest	62699	„

Zu dieser Zahl muſs man die vom Abkühler absorbirte Wärme addiren. Dieser war ein Blechgefäſs von $24\frac{1}{2}$ Unzen Gewicht; zieht man für den benäſsten Theil $4\frac{1}{2}$ Unzen ab, so bleiben 20, deren Volum 1320 Gran Wasser ist; da seine Wärmecapacität $\frac{3}{4}$ ist, so beträgt sein Wasserwerth 980.

Gesammtgewicht des erwärmten Wassers	63679	Gran
multiplicirt mit 9°,25, der erlangten Wärme . . .	589030,75	„
und dividirt durch 540 Gran, das Gewicht des condensirten Dampfs	1090,79	„
Zurückgehaltene Wärme	62	„
Summe der sensibl. und latent. Wärme	1152,79	„
Abgezogen die sensible Wärme des Dampfs . . .	146,0	„
Bleibt für die latente Wärme	1006,79	„

Ich habe schon gesagt, daſs ich keineswegs befriedigt bin von dem Resultat dieses Versuchs. Es wurde eine groſse Anzahl von Elementen annähernd geschätzt, die eine directe Bestimmung durch den Versuch erfordert hätten.

Digitized by Google

dampfs bei Sättigung unter verschiedenem Druck und die latente Wärme desselben unter denselben Umständen zu bestimmen. Die Beobachtungen sind niedergelegt in einem an Watt gerichteten Brief, der in Robinson's *Mechanical Philosophy T. II. p.* 160 enthalten ist. Untenstehende Note enthält eine Uebersetzung dieses Briefes [1]).

1) Die Versuche von Southern und Crighton wurden 1803 angestellt, hauptsächlich um die Dichtigkeit des Dampfs unter verschiedenen Drucken, gröſser als dem der Atmosphäre zu bestimmen. Man bediente sich dazu eines zu anderen Zwecken construirten Apparats, der aber für diesen Gegenstand, so wie für die Bestimmung der latenten Wärme des Dampfs sehr geeignet schien.

Die zu diesen Versuchen angewandten Thermometer waren mit der gröſsten Sorgfalt construirt und graduirt; die Röhren waren genau calibrirt und den Siedpunkt hatte man bei beiden nach der im Jahre 1777 von der Commission der K. Gesellschaft gegebenen Vorschrift bestimmt (d. h. Kugeln und Stiele waren im Dampf, als das Barometer auf 29,8 Zoll stand; dieſs giebt die Temperatur, welche man 212° F. nennt); bei allen Versuchen brachte man die Kugel und den mit Quecksilber erfüllten Theil des Stiels in den Dampf oder das Wasser, dessen Temperatur man aufzeichnen wollte. Um das Thermometer in den Dampf zu bringen, schob man es durch eine Stopfbüchse oder ein wohl zusammengeschnürtes Halsband, so daſs das Quecksilber etwas über die Wand des Gefäſses hervvorragte.

Ein Cylinder von 3,16 Zoll Durchmesser war mitten in den Dampf gebracht. Der Dampf, welcher diesen Cylinder füllte, wurde ausgetrieben mittelst eines 18 Zoll langen und 0,86 Zoll dicken Kolbens, dessen Bewegung durch Drehung einer Handhabe regulirt wurde. Beim Hinabgehen verringerte der Kolben die Capacität des Cylinders und die Dampfmenge, die bei jedem Kolbengang zum Cylinder hinaustrat, konnte man dem eingesenkten Theil des Kolbens d. h. 130,7 Kubikzoll als gleich betrachten. Da indeſs der Kolben nicht hoch genug stieg um die obere Deckplatte des Cylinders zu berühren, also unvermeidlich ein Raum zwischen dem Ventil und dem Cylinder blieb, so nahm man denselben in Rechnung, setzte ihn auf 1,7 Kubikzoll. Wäre die Spannkraft des Dampfs immer gleich der der Atmosphäre gewesen, so würde man den 130,7 Kubikzoll nichts hinzuzusetzen gehabt haben. Allein bei den erwähnten drei Versuchen war die Spannkraft um $\frac{1}{3}$, $\frac{5}{3}$ und $\frac{9}{3}$ gröſser als der atmosphärische Druck gewesen. Man muſs also hinzufügen:

Beim 1. Versuch	. .	$1{,}7 \times \frac{1}{3} = 0{,}57$,	was giebt	131,27	Kubikzoll
„ 2. „	. .	$1{,}7 \times \frac{5}{3} = 2{,}83$,	„ „	133,53	„
„ 3. „	. .	$1{,}7 \times \frac{9}{3} = 5{,}1$	„ „	135,80	„

Digitized by Google

Bei einer ersten Reihe von Versuchen fand Southern für die latente Wärme des Wasserdampfs die Zahlen

515,5	**unter**	**dem**	**Druck**	**1016ᵐ**
541,1	**„**	**„**	**„**	**2032**
534,0	**„**	**„**	**„**	**3048.**

für die bei jedem Kolbenhub ausgetriebene Dampfmenge. Die Anzahl der Kolbenhübe, welche einen Kubikfuſs austreiben würden, ist demnach:

beim ersten Versuch	. . . .	13,164
„ zweiten „	. . . .	12,941
„ dritten „	. . . .	12,724

Nachdem der Dampf ein Ventil gehoben hatte, trat er zum Cylinder hinaus durch ein eisernes Rohr, an welchem ein kupfernes sáſs, das am Ende gekrümmt war und in einen Behälter mit Wasser tauchte. Dieser Behälter war von Holz, innen und auſsen weiſs angestrichen, etwa 30 Zoll breit und 26 Zoll tief. Die in denselben gebrachte Menge kalten Wassers war durch Wägung bestimmt worden, und die Zunahme, die sie während des Versuchs erfuhr, gab das Gewicht des verdichteten Dampfs.

Die Spannkraft des Dampfs bestimmte sich durch die Höhe der Quecksilbersäule, die ihr in einem Quecksilbermanometer das Gleichgewicht hielt, und die Zahl der Kolbenhübe wurde durch einen Zähler gemessen.

Die Data dieser Versuche sind in folgender Tafel zusammengestellt:

Nummer des Versuchs	I.	II.	III.
Dauer des Versuchs	121′,75	51′,5	38′,25
Gesammtzahl der Kolbenhübe	5154	2434	1599
Zahl pro Minute	42,3	41,4	41,8
Gewicht d. Wassers im Behälter, anfangs	721,75 Pfd.	722 Pfd.	722 Pfd.
Temperatur des Wassers	45°,66	48	48
Gew. d. verdichteten Dampfs	20,25 Pfd.	20,0	19,45
Temp. d. Wassers i. Behält., zuletzt	76°	80°,25	79°,75
Temperaturanwuchs	30°,33	32°,25	31°,75
Spannung des Dampfs	40″	80″	120″
Temperatur desselben	229°	270°	295°

Dividirt man die bei jedem Versuch beobachtete Anzahl von Kolbenhüben durch die Zahl, welche bei jedem Versuch die zur Lieferung von einem Kubikfuſs Dampf erforderliche Menge von Kolbenhüben vorstellt, so erhält man die Anzahl der ausgetriebenen Kubikfuſse Dampf. Diese Zahlen sind:

Digitized by Google

Bei einer zweiten Reihe, welche er für genauer als die erste hielt, fand er

523,3	unter	dem	Druck	von	1016^m
523,3	„	„	„	von	2032
527,7	„	„	„	von	3048.

Beim ersten Versuch . $\frac{5154}{13,164} = 391,53$

Beim zweiten Versuch $\frac{2434}{12,941} = 188,09$

Beim dritten Versuch $\frac{1599}{12,724} = 125,66$

Multiplicirt man das Gewicht des bei jedem Versuch aus der Condensation des Dampfs entstandenen Wassers durch 27,65, d. h. durch die Zahl von Kubikzollen Wasser, die ein Pfund wiegen, und dividirt man hierauf das Product durch die Zahl von Kubikfuſsen verdichteten Dampfs, so hat man als Quotienten die Zahl von Kubikzollen Wasser, die zur Bildung eines Kubikfuſses Dampfes nöthig sind; folglich hat man auch die relativen Dichtigkeiten des Dampfs.

So sind zur Bildung eines Kubikfuſses Dampf erforderlich

$\frac{20,25 \times 27,65}{391,53} = 1,430$ Kubikzoll Wasser

$\frac{20,00 \times 27,65}{188,09} = 2,940$ Kubikzoll Wasser

$\frac{19,45 \times 27,65}{125,66} = 4,279$ Kubikzoll Wasser

Quantitäten, die sich zu einander verhalten wie 40 : 82,24 : 119,70, während die entsprechenden Spannkräfte im Verhältnisse 40 : 80 : 120 stehen.

Die Resultate scheinen also zu dem Schluſs zu führen: *Die Dichtigkeit des Wasserdampfs ist, wenn nicht genau, doch wenigstens beinahe, proportional der Spannung desselben.* Jedenfalls kann man behaupten, daſs dem innerhalb der Gränzen der Versuche so sey.

Die drei eben beigebrachten Versuche können dazu dienen, die latente Wärme des Dampfs in den drei Fällen zu berechnen.

Seyen: W das Gewicht des kalten Wassers, T dessen Temperatur, w das Gewicht des verdichteten Dampfs, t die Temperatur des erhitzten Wassers zu Ende des Versuchs, und x die Summe der latenten und sensiblen Wärme des verdichteten Dampfs, so haben wir

$$x = \frac{(W + w)\,t - W\,T}{w}$$

Digitized by Google

Aus diesen Versuchen schloſs Southern, *daſs die latente Verdampfungswärme, d. h. die beim Uebergange aus*

Dadurch erhält man für die drei Versuche:

für den ersten $x = 1157^0$
für den zweiten $x = 1244^0$
für den dritten $x = 1256^0$

und wenn man die Temperaturen des Dampfs davon abzieht:

im ersten Versuch $1157 - 229 = 928$
im zweiten Versuch $1244 - 270 = 974$
im dritten Versuch $1256 - 295 = 961$.

Um die latente Wärme des Dampfs unter denselben Drucken zu bestimmen, d. h. unter den Drucken von 40, 80 und 120 Zoll Quecksilber, wurden drei neue Versuche gemacht. Man wandte dabei denselben Dampferzeuger an wie bei den früheren Versuchen, und an dem Ende einer an diesem Erzeuger sitzenden eisernen Röhre befestigte man ein kleines Kupferrohr von etwa $\frac{5}{8}$ Zoll Durchmesser, das so gebogen war, daſs es 1 bis 2 Zoll tief in das Kühlwasser tauchte. Dieſs Rohr endigte in einer dicken Kupferscheibe mit einem runden Loch von 0,058 Zoll Durchmesser, durch welches der Dampf aus dem Kessel in das kalte Wasser trat. Das Wasser, welches zur Absorption der aus der Verdichtung des Dampfs herrührenden Wärme bestimmt war, befand sich in einem 3,77 Pfund schweren Blechgefäſs, das in seiner Wärmecapacität $\frac{1}{2}$ Pfund Wasser entsprach. Das in dieses Gefäſs gebrachte Wasser wog 28 Pfund.

Die folgende Tafel enthält die Elemente dieser Versuche:

No. des Versuchs.	Dauer des Versuchs.	Gew. d. kalt. Wassers. Pfd.	Temp. dieses Wassers. F°.	Endtemperatur. F°.	Temperaturzunahme. F°.	Gew. des verdicht. Wassers. Pfd.	Temp. des Dampfs. F°.	Spannung d. Dampfs Zoll.
1	12′ 45″	28,5	48°	80°	32°	0,878	229°	40
2	5 50	28,5	48	$81\frac{1}{3}$	$33\frac{1}{3}$	0,857	270	80
3	4 0	28,5	$47\frac{3}{4}$	81	$33\frac{1}{4}$	0,826	295	120

Daraus ergiebt sich die Summe der latenten und sensiblen Wärme (S) und die latente Wärme (L):

	S.	L.
1 . . .	1119 . . .	890
2 . . .	1190 . . .	920
3 . . .	1228 . . .	933

Diese Zahlen sind nicht ganz genau, weil das Blechgefäſs eine bedeutende Wärmemenge an die umgebende Luft abtrat. Man suchte

Digitized by Google

dem flüssigen in den gasigen Zustand absorbirte Wärme, für alle Drucke constant sey, und daſs man die gesammte Wärme erhalte, wenn man die Zahl, welche die Temperatur des Dampfes vorstellt, zu der constanten latenten Wärme addire.

Dieſs Gesetz ist den Physikern unter dem Namen des Southern'schen bekannt.

Clément und Desormes machten i. J. 1819 neue Versuche über diesen Gegenstand. Sie bedienten sich eines groſsen Dampfkessels, in welchem sie das Wasser unter verschiedenem Druck zum Sieden bringen konnten, und sie lieſsen bei jedem Versuch gleiche Mengen Dampf in einem Abkühler verdichten, der eine gleiche Menge kalten Wassers von gleicher Temperatur enthielt. So fanden sie, daſs das Wasser des Abkühlers am Ende eines jeden Versuchs eine gleiche Endtemperatur annahm, unter was für einem Druck der Dampf auch gebildet worden war. Die Ver-

diese Wärmemenge durch directe Versuche zu ermitteln. Man fand, daſs, wenn das Wasser eine Temperatur von 80° hatte, der Verlust 1° in 5 Minuten betrug, daſs, wenn das Wasser nur 60° besaſs, zu 1° Erkaltung 10,5 Minuten erforderlich waren. Folglich hatte bei einer mittleren Temperatur von 65° ein Verlust von 1° in 8′ statt; und da der Ueberschuſs der Temperatur über die der umgebenden Luft zu Anfang und zu Ende beinahe gleich war bei den drei Versuchen, so konnte man annehmen, daſs der Temperaturverlust proportional war der Dauer eines jeden. Somit muſste man den Endtemperaturen hinzufügen:

beim ersten Versuch . . .	$1\frac{5}{8}$	Grad
beim zweiten Versuch . .	$\frac{3}{4}$	„
beim dritten Versuch . . .	$\frac{1}{2}$	„

Sodann findet man

	S.	*L.*
1 . . .	1171 . . .	942
2 . . .	1212 . . .	942
3 . . .	1245 . . .	950

Es ist wichtig zu bemerken, daſs bei der ersten Reihe von Versuchen nicht Rücksicht genommen ward auf die vom Gefäſs verlorne Wärme; diese Wärme muſste beträchtlich seyn, vor allem beim ersten Versuch, der mehr als 2 Stunden dauerte. Daher ist die von diesem ersten Versuch gelieferte Zahl nothwendig zu klein.

Digitized by Google

Versuche von Clément und Desormes bestätigten also das Watt'sche Gesetz.

Die Arbeit dieser Physiker ist nur bekannt durch einen Auszug, den Thenard von einem derselben mitgetheilt erhalten und in seinem *Traité*, *T. I*, *p*. 78 veröffentlicht hat. Man findet diesen Auszug in untenstehender Note [1]).

Um das Geschichtliche der Untersuchungen, die zur di-

1) Die Versuche von Clément und Desormes wurden folgendermaſsen angestellt. Sie beſaſsen einen groſsen Dampfkessel, in welchem sie den Dampf eine Spannung von mehreren Atmosphären annehmen lassen konnten. Ein Kupferrohr leitete den Dampf, wenn man diesem durch Oeffnen eines Hahnes Austritt gab, in eine Wanne, die eine Masse von 290 Kilogrm. kalten Wassers enthielt. Ein Manometer auf der den Dampf leitenden Röhre zeigte die Spannung desselben an, gleich wie ein Thermometer dessen Temperatur.

Bei einem ersten Versuch beſaſs der Dampf eine Spannung von 4 Atmosphären und eine Temperatur von 152°,5. Man lieſs 14,5 Kilogrm. Dampf in das kalte Wasser treten. Die dazu erforderliche Zeit betrug nur zwei Minuten. Die Temperatur des Wassers war anfangs 20° und zuletzt 49°,25.

Die Wärmemenge wird demnach vorgestellt

vor dem Versuch durch 290 Kilogrm.	zu 20°	=	5800	Einheiten
nach dem Versuch durch 304,5 „	„ 49°,25	=	14972	„
folglich haben die 14,5 Kilogrm. hinzugefügt			9172	„
folglich hat ein Kilogrm. hinzugefügt			632	„

Diesem unmittelbaren Resultat des Versuchs glaubte man Einiges für die dabei stattgefundenen Wärmeverluste hinzufügen zu müssen. Aber der Versuch war so kurz, daſs Clément und Desormes glaubten ein Maximum anzunehmen, wenn sie die ein Kilogrm. Dampf bildende Wärmemenge auf 650 Einheiten setzten, dabei als Wärme-Einheit diejenige betrachtet, die ein Kilogrm. Wasser um einen Centesimalgrad erwärmt.

Derselbe Versuch, mit derselben Dampfmenge, in demselben Apparat, an demselben Tage, mit derselben Menge kalten Wassers und unter ganz ähnlichen Umständen wiederholt, nur daſs der Dampf andere Spannungen und andere Temperaturen hatte, derselbe Versuch, sagen wir, gab genau dasselbe Resultat. Es war viel leichter die Aehnlichkeit als etwa vorhandene Unterschiede zu bemerken, und dieſs Resultat ist vielleicht durch diesen Umstand besser auſser Zweifel gesetzt als durch die Gröſse des Apparats und die auf die Ausführung dieses sonderbaren Versuchs verwandte Sorgfalt.

Digitized by Google

recten Lösung der uns beschäftigenden Aufgabe gemacht worden sind, zu vervollständigen, bleibt mir noch zu sagen, daſs Hr. Despretz in seinem *Traité de physique Edit. IV. p.* 212 angiebt, er habe zur Bestimmung der latenten Wärme des Wasserdampfs unter groſsen Drucken einige Versuche gemacht, sey aber durch die Schwierigkeit Apparate zu construiren, die diese Drucke ausgehalten hätten, darin gehemmt worden, glaube nichtsdestoweniger aus seinen Versuchen schlieſsen zu können, daſs die gesammte Wärme des Dampfs eine mit der Temperatur zunehmende sey. Dulong würde seinerseits zu einem ähnlichen Schluſs gelangt seyn. (Lamé, *Cours de physique Edit. I. p.* 487.)

Die Mechaniker haben meistens das Watt'sche Gesetz angenommen, da es bei den Rechnungen sehr bequem ist, und überdieſs durch die praktische Beobachtung bestätigt zu werden scheint, daſs man zur Erzeugung eines Kilogramm Dampfs unter niedrigem und unter hohem Druck fast dieselbe Menge von Brennmaterial gebraucht.

Hr. de Pambour (*Traité des Locomotives etc. Edit. II. chap. II et VII*) findet eine Bestätigung des Watt'schen Gesetzes in den Versuchen, die er mit einer Locomotive angestellt. Dieser geschickte Mechaniker hat beobachtet, daſs der Dampf, welcher im Kessel unter einem von 2,7 bis 4,4 Atmosphären gehenden absoluten Druck gebildet worden und unter einem von 1,40 bis 1,03 Atmosphären reichenden absoluten Druck in die Atmosphäre entweicht, bei seinem Austreten genau dieselbe Temperatur besitzt, wie wenn er im Sättigungszustand wäre. Dieser Umstand stimmt mit dem Watt'schen Gesetz, während nach dem Southern'schen Gesetz der Dampf mit einer höheren Temperatur austreten müſste, die, theoretisch genommen, dieselbe seyn würde wie die, welche der Dampf im Kessel besitzt. Sollen indeſs die Schlüsse des Hrn. de Pambour strenge seyn, muſs man annehmen, daſs der Dampf auf seinem Durchgang durch die Maschine keine Erkaltung erleide: eine, selbst bei den Einrichtungen einer Locomotive schwer zu verwirklichende Bedingung. Ueberdieſs muſs

Digitized by Google

man voraussetzen, daſs der Dampf vollkommen *trocken*, ohne Mitschleppung flüssiger Theilchen, in die Maschine gelange, was eine sehr schwer zu erfüllende Bedingung ist, besonders, wegen des raschen Spiels der Kolben bei einer Locomotive. Es bedarf nur der Gegenwart einer geringen Menge flüssigen Wassers, um die Erkaltung des Dampfes und den permanenten Sättigungszustand desselben zu erklären, selbst wenn das Southern'sche Gesetz das wahre wäre.

Endlich haben mehre Physiker, gestützt auf mehr oder weniger sinnreiche physikalische oder mechanische Betrachtungen, die Richtigkeit des Watt'schen oder Southern'schen Gesetzes *a priori* zu erweisen gesucht. Ich werde mich nicht dabei aufhalten diese Speculationen hier zu discutiren, da sie immer auf bestreitbaren Grundsätzen beruhen; es ist offenbar, daſs die uns beschäftigende Aufgabe nur durch directe Versuche entschieden werden kann und der eben gegebene geschichtliche Abriſs der bisher unternommenen zeigt genügend, daſs sie bei weitem nicht zu deren Lösung hinreichen.

Vor der Beschreibung der Apparate, die ich zur Bestimmung der latenten Wärme des Wasserdampfs unter verschiedenem Druck anwandte, scheint es mir zweckmäſsig etwas bei der Mengungsmethode zu verweilen, um deren Fehlerquellen und die zu vermeidende Unsicherheit nachzuweisen; dadurch wird man den Zweck der von mir getroffenen Einrichtungen leichter begreifen.

Der Apparat, mittelst dessen man die latente Wärme der Dämpfe nach der Mengungsmethode bestimmt, besteht wesentlich aus einer Retorte *A* (Fig. 2. Taf II.), welche die auf ihre latente Verdampfungswärme zu untersuchende Flüssigkeit enthält, und aus einem Calorimeter *C* mit darin befindlichem Schlangenrohr, in welchem sich die verdampfte Flüssigkeit verdichtet. Die Retorte communicirt mit dem Schlangenrohr durch einen in *b* gekrümmten Hals *abc*. Dieser Hals besteht aus einem vorderen aufsteigenden Theil *ab*, so eingerichtet, daſs der darin sich verdichtende Dampf

Digitized by Google

in den Kessel zurückflieſst, und aus einem herabsteigenden sehr kurzen Theil bc, welcher in das Schlangenrohr reicht. Die Richtung ändert sich bei b plötzlich; aller jenseits b sich verdichtende Dampf begiebt sich in das Schlangenrohr und überläſst, wie angenommen wird, seine latente Wärme dem Calorimeter. Die verdichtete Flüssigkeit bleibt in der unter dem Schlangenrohr befindlichen Büchse B, und man läſst sie am Schlusse des Versuches ausflieſsen, um ihr Gewicht zu bestimmen.

Seyen nun: p das Gewicht der im Schlangenrohr verdichteten Flüssigkeit; — P das Gewicht des Wassers im Calorimeter vermehrt um das Wassergewicht, welches, hinsichtlich seiner Wärme-Capacität, dem Calorimeter und dem Schlangenrohr gleichkommt; — t_0 die Anfangstemperatur des Wassers im Calorimeter; — t_1 dessen Endtemperatur; — T die Temperatur des Dampfs; — c die specifische Wärme der Flüssigkeit, die des Wassers zur Einheit genommen; — λ die latente Wärme des Dampfs;

so haben wir

$$p\lambda + pc\,(T - t_1) = P(t_1 - t_0)$$

woraus

$$\lambda = \frac{P\,(t_1 - t_0) - pc\,(T - t_1)}{p}.$$

Dieser Ausdruck bedarf mehrer Berichtigungen, um wirklich die gesuchte latente Wärme zu geben:

1. Die Destillation erfordert immer eine ziemlich lange Zeit und während deſs verliert das Calorimeter durch Strahlung und durch Berührung mit der umgebenden Luft eine gewisse Menge Wärme. Die Endtemperatur t_1 findet sich also immer niedriger als sie gewesen wäre, wenn dieser Wärmeverlust nicht stattgefunden hätte.

Zur Entfernung dieser Unsicherheitsquelle hat Rumford vorgeschlagen, das Wasser des Calorimeters von einer Anfangstemperatur zu nehmen, die einige Grade unter der Temperatur der umgebenden Luft liegt, und den Dampf so lange hinüber zu leiten bis die Temperatur dieses Wassers um eben so viel Grade die Temperatur der Luft über-

Digitized by Google

trifft als sie zuvor darunter lag. Auf diese Weise verringert man den absoluten Werth der Berichtigung beträchtlich, aber man bringt ihn nicht gänzlich zum Verschwinden. Die in den beiden Hälften des Versuchs verlornen oder gewonnenen Wärmemengen würden vielleicht gleich seyn, wenn die Erwärmung oder Erkaltung alleinig auf dem Wege der Strahlung erfolgt wäre; allein in Wahrheit sind sie ungleich, wenn man den Versuch in der Luft und besonders in einer bewegten anstellt. Ueberdieſs kann man in das Calorimeter nur selten ein gegen die Umgebung um 5 bis 6° in seiner Temperatur niedrigeres Wasser anwenden, ohne eine Bethauung des Calorimeters auf seiner Oberfläche zu veranlassen. Dieser Thau ist, da er im Laufe des Versuchs erst später verdampft, eine neue Ursache zur Störung.

Gewöhnlich bestimmt man diese Berichtigung durch den Calcul, indem man auf die Erkaltung des Gefäſses das Newton'sche Gesetz anwendet, d. h. voraussetzt, die Erkaltungsgeschwindigkeit des Gefäſses sey proportional dem Ueberschuſs seiner Temperatur über die der Umgebung. Bezeichnet man mit τ die Temperatur des umgebenden Mittels, mit t die veränderliche Temperatur des Calorimeters und mit x die Zeit, so hat man:

$$\frac{dt}{dx} = -A(t-\tau)$$

Die Constante A wird durch directe Versuche über die Erkaltung des Apparats bestimmt.

Zerfällt man die Dauer des Versuchs in Elemente $\Delta x = 1'$, so kann man annehmen, t sey constant und gleich seinem mittleren Werth in n Minuten. Der Werth der Berichtigung ist dann

$$\Sigma \Delta t = -A(t-\tau) n \Delta x.$$

Vielleicht gäbe das Newton'sche Gesetz diese Berichtigung mit hinlänglicher Genauigkeit, wenn die Erkaltung im Vacuo geschähe, oder wenigstens in einer nicht sehr bewegten Luft; allein in einer bewegten Luft wird sie unrichtig, vor allem in einer, die zu verschiedenen Momen-

Digitized by Google

ten des Versuchs sehr verschieden bewegt wird. Es wird sogar sehr schwierig zu wissen, welchen Werth von τ man für die Temperatur der äuſseren Luft annehmen müsse.

Ich kenne kein Mittel diese Berichtigung mit Genauigkeit auszuführen und es ist zweckmäſsig den Versuch so einzurichten, daſs die Berichtigung möglichst klein werde. Der sicherste Weg dahin zu gelangen, besteht darin, dem Apparat beträchtliche Dimensionen zu geben. Man verlangsamt auch die Erkaltungsgeschwindigkeit des Calorimeters, wenn man dasselbe in ein zweites sehr dünnwandiges Metallgefäſs stellt, welches inwendig mit zerzupfter Baumwolle oder Schwandaunen ausgefüttert ist.

2. Eine zweite noch unsichrere Berichtigung entspringt daraus, daſs der Hals, welcher den Dampf in das Schlangenrohr leitet, ihm zu gleicher Zeit ebenfalls eine gewisse Wärmemenge durch innere Leitungsfähigkeit zuführt. Bei der gewöhnlichen Operationsweise ist es unmöglich, diese Berichtigung mit einiger Sicherheit zu bestimmen.

Die störende Wärmemenge, die somit herbeigeführt wird, verändert sich mit der Lage des Kniees b am Halse. Vom Theil ab des Halses kann angenommen werden, er werde erhitzt durch den Theil des Dampfs, welcher sich längs seinen Wänden verdichtet, und in die Retorte zurücklieſst. Vorausgesetzt nun, kein Dampftheilchen überschreite die Ebene $\alpha\beta$, welche durch b geht, so würde dennoch das Calorimeter eine gewisse Wärmemenge erhalten die ihm durch innere Leitungsfähigkeit längs der Röhre bc zukäme.

Offenbar wird diese Wärmeportion ein Maximum seyn, wenn das Knie b sich dicht am Eintritt in das Calorimeter befindet; dagegen wird sie abnehmen in dem Maaſse als man bc länger macht; sie wird auch abnehmen, wenn man den Hals bc aus einer die Wärme schlecht leitenden Substanz verfertigt.

Wenn aber bc eine merkliche Länge hat, kommt eine Fehlerquelle hinzu, die im entgegengesetzten Sinne wie die erste wirkt. Jede Dampfportion, welche die Gränze $\alpha\beta$

Digitized by Google

überschreitet, wird als wirkend auf das Calorimeter angesehen. Allein ein Theil der Wärme, welcher dieser Dampf auf seinem Wege in dem Halse *bc* abgiebt, geht durch Strahlung und durch Contact mit der äuſseren kalten Luft verloren. Dieser Wärmeverlust ist um so gröſser, je länger der Theil *bc* der Röhre ist. Man begreift also leicht, daſs es bei jedem mit einer bestimmten Flüssigkeit gemachten Versuch eine solche Lage des Halses *b* giebt, daſs der aus der ersten Quelle entspringende Wärmegewinn, und der von der zweiten herrührende Wärmeverlust einander compensiren; allein es hält schwer, diese Lage *a priori* zu bestimmen.

3. Der Dampf, welcher in das Calorimeter dringt, schleppt nothwendigerweise flüssige Theilchen mit sich. Selbst angenommen, der Dampf wäre im Kessel vollkommen trocken, wird er doch am Ort des Eintritts in den Hals *ab* und bei Durchstreichung desselben nothwendig eine Erkaltung erleiden, welche veranlaſst, daſs ein Theil des Dampfs in den flüssigen Zustand übergeht. Der gröſsere Theil dieser Flüssigkeit flieſst längs den Wänden in den Kessel zurück; allein ein beträchtlicher Theil bleibt in Nebelgestalt und wird durch den gasigen Strom zum Calorimeter hineingeführt.

Der eben bezeichnete Uebelstand zeigt sich besonders zu Anfang und zu Ende des Versuchs. Zu Anfang ist noch viel Luft in der Retorte und diese Luft wird durch den sich entwickelnden Dampf ausgetrieben; allein in dem sie durch das Schlangenrohr entweicht, führt sie nothwendig eine gewisse Menge von darin sich verdichtendem Dampf mit fort. Die durch diese Verdichtung gelieferte Wärme wird nicht in Rechnung gezogen, weil man die Anfangstemperatur t_0 erst in dem Moment aufzuzeichnen beginnt, da die Destillation sehr kräftig geworden ist. Ueberdieſs ist in den ersten Augenblicken der Destillation das Rohr *ab* noch nicht sehr heiſs; es findet darin eine reichliche Verdichtung von Dampf statt und nothwendig wird viel Flüssigkeit hineingerissen. Gewöhnlich bricht man den Versuch dadurch

Digitized by Google

ab, daſs man das unter dem Kessel befindliche Feuer entfernt; allein die Destillation hört nicht augenblicks auf, sie wird nur allmälig schwächer und in den letzten Momenten der Destillation treten analoge Störungen ein, wie sie zu Anfange statthatten.

4. Bei den Versuchen zur Bestimmung der latenten Wärme des Dampfs unter beträchtlicheren Drucken als dem der Atmosphäre, entwickelt sich der Dampf im Kessel unter hohem Druck; allein so wie dieser Dampf aus dem Kessel in das zum Calorimeter führende Rohr tritt, sinkt sein Druck auf den der Atmosphäre herab. Schwer zu sagen ist aber, was bei dieser ungeheuren Ausdehnung des Dampfs vorgeht. Es kann dabei ein bedeutender Wärmeverlust stattfinden, besonders wenn das Leitrohr eine groſse Länge hat, wie das unvermeidlich der Fall ist, wenn man zu diesem Versuch den Kessel einer Dampfmaschine benutzt.

Es scheint mir durchaus nothwendig, daſs der Dampf bis in das Schlangenrohr mit der Spannkraft fortgeführt werde, die er im Kessel besitzt.

5. Das im Kasten *B* des Schlangenrohrs aufgefangene Wasser besitzt nicht genau einerlei Temperatur mit dem das Calorimeter umgebenden Wasser, im Moment, wo man die Temperatur des letzteren aufzeichnet. Sind die Versuche bloſs unter dem Druck der Atmosphäre gemacht, so läſst sich der Temperatur-Unterschied ziemlich genau schätzen durch Angabe eines kleinen Thermometers, dessen Behälter in die Mitte des Kastens *B* gebracht ist; allein dieses Mittel ist nicht mehr anwendbar, wenn die Verdichtung des Dampfs unter hohem Druck geschieht.

(Fortsetzung im nächsten Heft.)

Digitized by Google

V. *Ueber die Trennung der Phosphorsäure von den Basen überhaupt, und besonders von der Thonerde; von Heinrich Rose.*

Seit längerer Zeit war es mein Bemühen, eine Methode aufzufinden, durch welche man in Mengungen von phosphorsauren Salzen, die jedwede Modification der Phosphorsäure enthalten, diese Säure so abscheiden kann, daſs sie nicht nur mit groſser Genauigkeit ihrer Menge nach zu bestimmen ist, sondern daſs man nach Abscheidung derselben, auch die Basen genau, leicht und ohne durch die Abscheidungsmittel der Phosphorsäure verunreinigt zu werden, zu unterscheiden im Stande ist.

Dieses Bemühen glückte mir nur zum Theil, indem es nach einer von mir vorgeschlagenen Methode nur gelang die starken Basen, oder diejenigen, deren neutrale salpetersauren Verbindungen durch die Kochhitze des Wassers nicht zersetzt werden, von der Phosphorsäure vollkommen zu trennen, während schwache Basen, namentlich Eisenoxyd und Thonerde, nach dieser Methode von der Phosphorsäure nur zum Theil und gewöhnlich nur zum kleinsten Theile geschieden werden konnten [1]).

Die Modification, welche die von mir vorgeschlagene Methode bei Anwesenheit von Eisenoxyd erleiden muſs, ist keine bedeutende, und durch die Anwesenheit dieser Base bleibt der Gang der Untersuchung im Allgemeinen derselbe, indem der Theil des Eisenoxyds, welcher gemeinschaftlich mit der Phosphorsäure gewonnen wird, leicht von derselben durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali getrennt werden kann.

Durch die Gegenwart der Thonerde hingegen vermehren sich bei Anwendung der von mir vorgeschlagenen Methode die Schwierigkeiten so, daſs sie nicht mehr anwendbar ist, und ein anderer Gang der Untersuchung eingeschlagen werden muſs.

1) Pogg. Ann. Bd. 76, S. 252.

Digitized by Google

Bei vielen Untersuchungen phosphorsaurer Verbindungen, namentlich bei denen der Asche organischer Substanzen, kommt Thonerde nicht vor, denn bis jetzt hat man noch nicht mit Sicherheit Thonerde in den Vegetabilien und in den animalischen Körpern gefunden. Bei der Analyse dieser Verbindungen kann daher mit Vortheil die früher von mir vorgeschlagene Methode angewandt werden.

In mehreren Gebirgsarten hingegen finden sich Einmengungen von phosphorsauren Salzen, die man bisher bei den Untersuchungen fast immer übersehen hat. Schon vor langer Zeit machte mich mein Bruder darauf aufmerksam, daſs man in vielen Basalten eine deutliche Einmengung von Apatit bemerken kann, und daſs dieses Mineral überhaupt weit mehr verbreitet sey, als man es bisher angenommen hat. Unstreitig mag die groſse Fruchtbarkeit eines Bodens, der aus verwittertem Basalte besteht, von dieser Einmengung des Apatits herrühren.

Wird ein solcher Basalt im fein gepulverten Zustande mit einer verdünnten Säure behandelt, so löst diese, unter Zurücklassung von Kieselsäure und von dem durch Säuren nicht zersetzbarem Theile der Basalte, den Apatit auf, nebst den in Säuren auflöslichen Bestandtheilen des zersetzten zeolithartigen Minerals, unter welchen sich immer Thonerde befindet.

Man kann jetzt vermittelst des molybdänsauren Ammoniaks mit Leichtigkeit die saure Auflösung auf einen Gehalt von Phosphorsäure prüfen, um bei der quantitativen Untersuchung dieselbe, auch wenn sie in sehr kleiner Menge vorhanden seyn sollte, nicht zu übersehen.

Diese quantitative Bestimmung hat aber ihre Schwierigkeiten. Wenn das Mineral durch verdünnte Salpetersäure zersetzt worden ist, so wäre bei Abwesenheit von Thonerde der einfachste Gang der Untersuchung der, die Basen durch metallisches Quecksilber von der Phosphorsäure auf die Weise abzuscheiden, wie ich dieſs früher gezeigt habe. Selbst kleine Mengen von Phosphorsäure würde man nach dieser Methode mit Sicherheit bestimmen können.

Digitized by Google

Da aber Thonerde ein fast nie fehlender Bestandtheil in dem durch Säuren zersetzbaren zeolithartigen Theile der Basalte und anderer Gebirgsarten ist, so kann die angeführte Methode der Untersuchung nicht angewendet werden. Wenn die salpetersaure Auflösung des Minerals mit metallischem Quecksilber im Wasserbade abgedampft und die trockne Masse mit Wasser behandelt wird, so löst sich, während die Phosphorsäure, mit Quecksilberoxydul verbunden, so wie eine gewisse Menge von Thonerde und von Eisenoxyd ungelöst zurückbleibt, ein groſser Theil der Thonerde gemeinschaftlich mit den starken Basen auf. Die Auflösung ist trübe und wird nicht klar durch Filtriren, sie enthält deshalb Phosphorsäure. Wenn man daher, wie auch bei Gegenwart von Eisenoxyd, darauf rechnen muſs, die Thonerde weder ganz mit den starken Basen, noch in den unlöslichen Quecksilbersalzen zu erhalten, so ist es doch nicht anzurathen, die Untersuchung weiter fortzusetzen, weil sich mit den unlöslichen Quecksilbersalzen nicht vollkommen die ganze Menge der Phosphorsäure abgeschieden hat.

Es wurde zu der trüben Flüssigkeit Chlorammonium hinzugefügt. Die Flüssigkeit lieſs sich jetzt vollkommen klar filtriren; das Filtrat gab mit Schwefelwasserstoffgas noch eine Fällung von Schwefelquecksilber, aber die von demselben getrennte Auflösung enthielt neben der Thonerde auch noch etwas Phosphorsäure.

Auch wenn man zu der Auflösung der phosphorsauren Thonerde in Salpetersäure auſser metallischem Quecksilber noch Kieselsäure setzt, und auf die gewöhnliche Weise im Wasserbade bis zur Trockniſs abdampft, so geht, wenn man die trockne Masse mit Wasser behandelt, die Flüssigkeit, welche von den unlöslichen Quecksilbersalzen abfiltrirt wird, trübe durchs Filtrum.

Bisweilen indessen glückte es, durch Zusetzen von Kieselsäure, namentlich einer höchst fein zertheilten, wie man sie durch Zersetzung des Fluorkieselgases vermittelst Wassers erhält, eine von den unlöslichen Quecksilbersalzen ab-

Digitized by Google

filtrirte klare Flüssigkeit zu erhalten, aber sie enthielt immer etwas Phosphorsäure. Es ist nämlich in diesem Falle sehr schwer beim Abdampfen im Wasserbade vollständig die überschüssige Salpetersäure wegzuschaffen. Wenn sich auch durch Erhitzen im Wasserbade basische salpetersaure Thonerde bildet, so wird an andern Stellen das metallische Quecksilber durch die Umhüllung der Kieselsäure zu sehr gegen die Einwirkung der Säure geschützt.

Es wurde phosphorsaure Thonerde in Salpetersäure gelöst, und mit einer Auflösung von kieselsaurem Kali (Liquor silicum) versetzt. Durch einen Zusatz von geringen Mengen desselben wurde Kieselsäure ausgeschieden, die aber, wenn so viel von der Auflösung hinzugefügt wurde, daſs das Ganze alkalisch reagirte, sich auflöste. Durch Zusetzen von Salpetersäure schied sich kieselsaure Kali-Thonerde aus, die aber durch mehr Säure wieder aufgelöst wurde. Nach Hinzufügung von metallischem Quecksilber wurde Alles im Wasserbade auf die bekannte Weise bis zur Trockniſs abgedampft. Auch dieſsmal wurde, als die trockne Masse mit Wasser behandelt wurde, eine klare Flüssigkeit erhalten, welche eine groſse Menge von Thonerde enthielt, aber auch, und zwar aus den oben angeführten Gründen, etwas Phosphorsäure.

Nach mehreren vergeblichen Versuchen muſste ich es aufgeben, bei Gegenwart von Thonerde die phosphorsauren Verbindungen auf die von mir vorgeschlagene Art und Weise vermittelst Salpetersäure und metallischen Quecksilbers zu untersuchen. Ich ging deshalb zu einer ganz andern Methode über.

Bei meinen früheren Untersuchungen über die Phosphorsäure hatte sich gefunden, daſs eine wäſsrige Auflösung derselben durch kohlensaure Baryterde nicht vollständig gefällt werden kann. Dessen ungeachtet konnte phosphorsaure Magnesia, in Chlorwasserstoffsäure gelöst, vermittelst kohlensaurer Baryterde vollständig zersetzt, und alle Phosphorsäure mit der Baryterde abgeschieden werden,

Digitized by Google

während die ganze Menge der Magnesia in der Auflösung bleibt [1]).

Diese Untersuchungen, weiter ausgeführt, führten endlich zu einer Methode, die mit vielem Vortheil bei der quantitativen Analyse complicirt zusammengesetzter phosphorsaurer Verbindungen, welche Thonerde enthalten, angewandt werden kann.

Wenn man °Phosphorsäure, in Wasser gelöst, mit einem Ueberschusse von kohlensaurer Baryterde in der Kälte unter häufigem Umrühren digerirt, so erhält man in der filtrirten Flüssigkeit nach fünf Tagen noch sehr deutliche Reactionen von Phosphorsäure. Die Menge derselben nimmt zwar ab, je länger die kohlensaure Baryterde mit der Säure in Berührung ist, aber selbst nach einer Digestion von vier Wochen können in der filtrirten Auflösung, die übrigens gegen Lackmuspapier nicht sauer reagirt, vermittelst des molybdänsauren Ammoniaks noch deutliche, wiewohl geringe Spuren von Phosphorsäure wahrgenommen werden. Auch wenn nach dieser Zeit die Flüssigkeit mit der überschüssigen kohlensauren Baryterde gekocht wird, so werden diese Spuren der Phosphorsäure nicht gefällt, ein Beweis, daſs nicht etwa etwas phosphorsaure Baryterde durch freie Kohlensäure aufgelöst erhalten worden war.

Es ist möglich, daſs durch eine Digestion von noch längerer Zeit die letzten Spuren von Phosphorsäure durch die kohlensaure Baryterde abgeschieden werden können. Aber in jedem Falle würde diese Abscheidung mit so vielem Zeitverluste verknüpft seyn, daſs sie schon deshalb nicht ausführbar wird.

Versetzt man aber eine Auflösung von °Phosphorsäure mit Salpetersäure oder mit Chlorwasserstoffsäure, verdünnt das Ganze mit Wasser und behandelt es mit kohlensaurer Baryterde in der Kälte, so ist nach kurzer Zeit, nach zwei Tagen, die ganze Menge der Phosphorsäure so vollständig abgeschieden, daſs man keine Spur davon in der filtrirten

1) Pogg. Ann. Bd. 76, S. 228.

Digitized by Google

Flüssigkeit vermittelst des molybdänsauren Ammoniaks auffinden kann. — Es muſs sich also immer erst ein auflösliches Baryterdesalz bilden, wenn die Phosphorsäure gänzlich abgeschieden werden soll.

Löst man daher ein phosphorsaures Salz in Chlorwasserstoffsäure auf, und behandelt die mit Wasser verdünnte Lösung mit kohlensaurer Baryterde, so wird in jedem Falle die ganze Menge der Phosphorsäure abgeschieden. Die Base, welche mit derselben verbunden war, bleibt aber aufgelöst, wenn sie eine starke ist; sie wird aber gemeinschaftlich mit der Phosphorsäure gefällt, wenn sie zu den schwächeren gehört, und aus den Auflösungen ihrer anderen Salze durch kohlensaure Baryterde niedergeschlagen werden kann.

Eine lange Reihe von Versuchen hat diese Erfahrung auf das vollständigste bestätigt.

Phosphorsaure Thonerde, in Salpetersäure gelöst, wurde 24 Stunden in der Kälte mit kohlensaurer Baryterde digerirt. Die filtrirte Flüssigkeit enthielt keine Spur von Phosphorsäure. Obgleich sie aber auch keine Thonerde enthielt, so gab sie doch durch Uebersättigung mit Ammoniak einen starken Niederschlag, der aber nur aus kohlensaurer Baryterde bestand, die in der Flüssigkeit in Kohlensäure aufgelöst enthalten war. Wurde aber die Baryterde vermittelst Schwefelsäure entfernt, so konnte keine Thonerde in der Auflösung aufgefunden werden.

Phosphorsaures Eisenoxyd, in Salpetersäure gelöst, verhielt sich ähnlich. Nachdem die mit Wasser verdünnte Auflösung mit kohlensaurer Baryterde digerirt worden war, konnte in der filtrirten Auflösung weder Phosphorsäure noch Eisenoxyd wahrgenommen werden.

Phosphorsaures Wismuthoxyd in Salpetersäure gelöst, wird durch kohlensaure Baryterde ebenfalls vollständig in der Kälte gefällt. Die filtrirte Flüssigkeit enthielt weder Phosphorsäure noch Wismuthoxyd.

Phosphorsaures Kupferoxyd. Wird die Auflösung eines auflöslichen Kupferoxydsalzes mit kohlensaurer Baryterde

Digitized by Google

in der Kälte digerirt, so wird zwar der gröſste Theil des Kupferoxyds gefällt; eine geringe Menge bleibt aber aufgelöst. Durchs Kochen erst, wodurch das gefällte Kupferoxyd schwarz wird, erfolgt eine vollständige Ausscheidung. — Löst man aber phosphorsaures Kupferoxyd in Salpetersäure auf, und behandelt die mit Wasser verdünnte Lösung mit kohlensaurer Baryterde, so wird schon in der Kälte die ganze Menge des Kupfeŕoxyds, sowie auch die der Phosphorsäure niedergeschlagen.

Phosphorsaures Uranoxyd. Aus den Auflösungen seiner auflöslichen Salze wird das Uranoxyd in der Kälte vollständig durch kohlensaure Baryterde gefällt. Es bildet sich keine auflösliche Verbindung von Uranoxyd mit kohlensaurer Baryterde, selbst bei Gegenwart von etwas freier Kohlensäure: Wird eine nicht zu verdünnte Auflösung von salpetersaurem Uranoxyd mit kohlensaurer Baryterde behandelt, so bildet sich sogleich durch Ausscheidung des voluminösen Uranoxydhydrats ein dicker Schleim. — Auch die Auflösung des phosphorsauren Uranoxyds in Salpetersäure wird durch kohlensaure Baryterde so vollständig niedergeschlagen, daſs nach einiger Zeit in der filtrirten Flüssigkeit weder Spuren von Uranoxyd noch von Phosphorsäure wahrgenommen werden konnten.

Phosphorsaures Natron. Aus der Auflösung des phosphorsauren Salzes wird durch kohlensaure Baryterde die Phosphorsäure nicht gefällt. Selbst durch eine Digestion von vier Wochen war in der filtrirten Lösung dem Anschein nach ebenso viel Phosphorsäure als in der ursprünglichen Auflösung enthalten. Setzt man aber zu derselben Salpetersäure, so wird durch kohlensaure Baryterde die Phosphorsäure gänzlich in der Kälte gefällt. Eine sehr geringe Menge von hinzugefügter Salpersäure bewirkt noch keine gänzliche Ausscheidung der Phosphorsäure; es muſs eine hinlängliche Menge des auflöslichen Baryterdesalzes sich erst bilden, um die Phosphorsäure vollkommen niederzuschlagen. Wendet man statt der Salpetersäure Chlorwasserstoffsäure an, so ist der Erfolg ganz derselbe. Durch

Digitized by Google

Hinzufügung von Essigsäure aber geht die Abscheidung der Phosphorsäure sehr langsam von statten, aber nur weil die Essigsäure sehr langsam auf die kohlensaure Baryterde einwirkt. Die Flüssigkeit blieb lange sauer; so lange dieſs der Fall war, kann man auch natürlich Phosphorsäure nach dem Filtriren in derselben wahrnehmen. Erst nach einer Digestion in der Kälte von länger als einer Woche reagirte die Flüssigkeit neutral, und nach dem Filtriren wurde sie vollkommen rein von Phosphorsäure befunden.

Eine Auflösung von pyrophosphorsaurem Natron wird auch durch eine sehr lange Digestion mit kohlensaurer Baryterde nicht zersetzt. Diese setzt sich aber aus der Flüssigkeit als eine harte etwas klebrige Masse ab, welche sehr schwer durch Umrühren zu zertheilen war. Es mag hier eine Doppelverbindung entstanden seyn, wie sie das pyrophosphorsaure Natron leicht zu bilden pflegt.

Aus ^{c}phosphorsaurem Natron, gemengt mit phosphorsaurer Thonerde und beide in Salpetersäure gelöst, wurde durch Behandlung mit kohlensaurer Baryterde die ganze Menge der Phosphorsäure und der Thonerde niedergeschlagen, während das Natron aufgelöst blieb.

Phosphorsaures Natron, phosphorsaure Magnesia und phosphorsaure Thonerde, alle in Salpetersäure gelöst, wurden durch kohlensaure Baryterde so zersetzt, daſs Natron und Magnesia aufgelöst blieben, und die Thonerde mit der Phosphorsäure gefällt wurden.

Phosphorsaure Kalkerde. Das durch Fällung erhaltene nicht geglühte Salz in Salpetersäure gelöst, wird durch kohlensaure Baryterde vollständig zersetzt. In der filtrirten Flüssigkeit ist keine Phosphorsäure zu entdecken. Bei einer quantitativen Untersuchung der phosphorsauren Kalkerde kann nur die Bestimmung der Phosphorsäure genau geschehen; die der Kalkerde hat aber Schwierigkeiten wegen der Trennung derselben von der Baryterde. Nachdem der unlösliche Rückstand von der aufgelösten Kalkerde getrennt worden war, wurde er in Chlorwasserstoffsäure gelöst, die Baryterde durch Schwefelsäure entfernt, und die

ge-

Digitized by Google

gelöste Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt. Aus 1,281 Grm. nicht geglühter phosphorsaurer Kalkerde, die 0,948 Grm. geglühter $Ca^2 \overset{\cdot\cdot\cdot}{P}$ gegeben haben würden, erhielt Hr. Weber 0,808 Grm. $Mg^2 \overset{\cdot\cdot\cdot}{P}$, also 54,32 Proc. Phosphorsäure vom geglühten Salze. Der Berechnung nach sind 55,9 Proc. darin enthalten. Als aus der Auflösung, welche die Kalkerde enthielt, die Baryterde vermittelst Schwefelsäure fortgeschafft wurde, wurde etwas weniger Kalkerde erhalten, als der Berechnung nach erhalten werden sollte, weil die Trennung der schwefelsauren Kalkerde von der schwefelsauren Baryterde durch Wasser mit vielen Schwierigkeiten verknüpft ist.

Wird phosphorsaure Kalkerde in Chlorwasserstoffsäure gelöst, so kann auch aus dieser Lösung die Phosphorsäure vollständig durch kohlensaure Baryterde gefällt werden.

Löst man dieselbe in Essigsäure auf, so gelingt auch dann noch die gänzliche Trennung der Phosphorsäure von der Kalkerde vermittelst der kohlensauren Baryterde. Man mufs aber in diesem Falle das Ganze bei weitem länger mit einander in Berührung lassen, als wenn man die phosphorsaure Kalkerde in Salpetersäure oder in Chlorwasserstoffsäure gelöst hätte. Während in letzterem Falle eine Digestion in der Kälte von wenigen Tagen nothwendig ist, wurden bei Anwendung von Essigsäure nicht weniger als 19 Tage erfordert, um alle Phosphorsäure vollständig zu fällen. Es dauerte schon sehr lange, ehe die Flüssigkeit aufhörte, sauer zu reagiren.

Wenn statt reiner phosphorsaurer Kalkerde Apatit, mit anderen Substanzen gemengt, der Untersuchung unterworfen werden soll, so kann nach Auflösung der Verbindung in Salpetersäure oder in Essigsäure zuerst der Chlorgehalt des Apatits durch salpetersaure Silberoxydauflösung bestimmt werden.

Wird pyrophosphorsaure Kalkerde, ($Ca^2 \overset{\cdot\cdot\cdot}{P}$) in der Kälte in Salpetersäure gelöst, und die Auflösung mit kohlensaurer Baryterde behandelt, so dauert es lange, ehe die Phos-

phorsäure von der Kalkerde getrennt und vollständig abgeschieden ist. Es war dazu eine Digestion von 8 Tagen nothwendig, aber dann war die filtrirte Flüssigkeit vollständig frei von Phosphorsäure.

Aus allen diesen Thatsachen geht hervor, daſs die kohlensaure Baryterde sich vortrefflich dazu eignet, die Phosphorsäure aus den sauren Auflösungen ihrer Salze zu fällen, und von den starken Basen abzuscheiden. Sie kann daher sehr gut zur Abscheidung der Thonerde angewandt werden, wenn diese, mit Phosphorsäure verbunden, von andern phosphorsauren Basen zu trennen ist.

Es wird dadurch die Phosphorsäure von sämmtlichen Basen, nebst der Thonerde und anderen schwachen Basen gefällt, während die starken Basen aufgelöst bleiben. Die Trennung der ganzen Menge der Phosphorsäure von der Thonerde und den andern schwachen Basen ist dann ferner noch mit Schwierigkeiten verbunden. Sie gelingt am besten, wenn man aus der Masse, die Phosphorsäure und Thonerde enthält, nach den Vorschriften von Berzelius und Fuchs die Thonerde durch Kieselsäure abscheidet.

Es wird zweckmäſsig seyn, hier etwas ausführlich den Gang der Untersuchung bei der Trennung mehrerer phosphorsaurer Salze vermittelst kohlensaurer Baryterde zu beschreiben, welche von Hrn. Weber ausgeführt worden ist, um die Genauigkeit der Methode zu prüfen. Bei dieser Beschreibung soll mehrerer Vorsichtsmaſsregeln Erwähnung gethan werden, die nothwendig sind, um ein genaues Resultat zu erhalten.

Es wurden zur Untersuchung angewandt:

0,259	Grm.	phosphorsaure Thonerde,	$\dddot{Al}\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$
0,110	„	phosphors. Eisenoxyd,	$\dddot{Fe}\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$
0,379	„	phosphors. Magnesia,	$\dot{Mg}^2\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$
0,548	„	phosphorsaure Kalkerde,	$\dot{Ca}^2\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$
0,756	„	phosphorsaures Natron,	$\dot{Na}^2\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$
2,052	Grm.		

Digitized by Google

Nach dem Glühen wurden diese Salze in Salpetersäure gelöst, und die Auflösung mehrere Stunden ziemlich stark erwärmt, um die Pyrophosphorsäure der Salze in Phosphorsäure zu verwandeln.

Nach dem vollständigen Erkalten wurde die Lösung mit Wasser verdünnt, und so lange mit kohlensaurer Baryterde versetzt, bis die Flüssigkeit vollständig neutral reagirte. Das Ganze blieb unter öfterem Umrühren drei Tage hindurch stehen, wurde dann filtrirt, und das Ungelöste mit kaltem Wasser ausgesüſst. Das Auswaschen erfordert ziemlich lange Zeit. Da in dem Ungelösten kohlensaure Baryterde enthalten ist, und diese an sich und besonders in Flüssigkeiten, die freie Kohlensäure enthalten, etwas auflöslich ist, so ist es nicht möglich, es dahin zu bringen, daſs dieſs Waschwasser beim Verdampfen auf Platinblech keinen Rückstand hinterläſst. Um nun zu sehen, wenn man mit dem Auswaschen aufhören kann, verfährt man am besten auf folgende Weise: Wenn der Rückstand, den das Waschwasser beim Abdampfen hinterläſst, nur sehr gering ist, so sammelt man von demselben eine nicht zu geringe Menge, und fällt aus dieser die Baryterde durch Schwefelsäure. Nach dem Filtriren der schwefelsauren Baryterde übersättigt man mit Ammoniak, und setzt zu der Flüssigkeit Oxalsäure. Wenn die zu untersuchende Verbindung Kalkerde enthält, wie dieſs fast immer der Fall ist, so zeigt sich, wenn das Auswaschen noch nicht vollendet war, nach einiger Zeit eine Trübung durch oxalsaure Kalkerde. Man muſs dann so lange mit dem Aussüſsen fortfahren, bis keine oxalsaure Kalkerde mehr gefällt wird. Ist keine Kalkerde in der zu untersuchenden Verbindung enthalten, so findet das Auswaschen mit bei weitem gröſserer Leichtigkeit statt.

Die vom Ungelösten abfiltrirte Flüssigkeit wurde nebst dem Waschwasser zur Entfernung der aufgelösten Baryterde mit Schwefelsäure versetzt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltrirt und ausgewaschen. Dieses Auswaschen ist mit groſsen Schwierigkeiten verbunden, wenn der Niederschlag schwefelsaure Kalkerde enthält. Es gelingt

Digitized by Google

dieſs besser, wenn zur Auflösung der zu untersuchenden Verbindung Chlorwasserstoffsäure statt Salpetersäure angewandt worden ist, und wenn man zum Auswaschen sich nicht des reinen Wassers bedient, sondern eines solchen, welches mit Chlorwasserstoffsäure versetzt worden ist. Hierbei aber tritt ein Uebelstand ein, den ich schon früher bei mehreren Gelegenheiten wahrgenommen habe. Die schwefelsaure Baryterde ist nämlich nicht ganz vollkommen unlöslich in sehr vielem Wasser, das Säuren, namentlich Königswasser, enthält. Durch das sehr lange Zeit hindurch fortgesetzte Waschen mit saurem Wasser löst sich daher eine höchst geringe Menge derselben auf.

Die von der schwefelsauren Baryterde abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Ammoniak übersättigt. Sie muſs vollkommen klar bleiben, denn alle Phosphorsäure ist durch die kohlensaure Baryterde abgeschieden worden. Sie wurde mit Oxalsäure versetzt und die oxalsaure Kalkerde nach einiger Zeit abfiltrirt. Die filtrirte Lösung wurde in einer Platinschale abgedampft. Beim Concentriren setzte sich ein körniger Niederschlag ab; er bestand, wie sich nachher erwies, vorzüglich aus schwefelsaurer Baryterde. Er wurde zu der oxalsauren Kalkerde hinzugefügt, und diese in kohlensaure Kalkerde verwandelt. Beim Auflösen derselben in Chlorwasserstoffsäure blieb eine geringe Menge von schwefelsaurer Baryterde ungelöst. Sie wurde abfiltrirt, worauf aus der Lösung die Kalkerde als oxalsaures Salz von Neuem gefällt wurde.

Durch das Aussüſsen der groſsen Menge der schwefelsauren Baryterde mit Wasser, das mit Chlorwasserstoffsäure versetzt worden war, enthielt die von dem Niederschlage getrennte Flüssigkeit eine groſse Menge von freier Säure. Durch das Uebersättigen derselben mit Ammoniak entstand eine groſse Menge von ammoniakalischen Salzen, die das Eindampfen der Flüssigkeit zur Trockniſs auſserordentlich erschwerten. Das spätere Verjagen derselben aus der trocknen Masse war ebenfalls mit vielen Unannehmlichkeiten verbunden. Es wäre daher besser gewe-

Digitized by Google

sen, nach dem Filtriren der groſsen Menge der schwefelsauren Baryterde die Flüssigkeit durch Eindampfen zu concentriren, und den gröſsten Theil der freien Säure zu verflüchtigen, ehe man mit Ammoniak übersättigte. Der Rückstand besteht dann aus schwefelsaurer Kalkerde, schwefelsaurer Magnesia und schwefelsauren Alkalien und einer sehr geringen Menge von schwefelsaurer Baryterde, die bei der Behandlung mit Wasser ungelöst bleibt, und durch Filtriren abgesondert werden könnte. Zur Sättigung der filtrirten Flüssigkeit würde man dann nur eine geringere Menge von Ammoniak nöthig haben, worauf man die Kalkerde abscheiden würde, die frei von schwefelsaurer Baryterde erhalten werden würde.

Die von der oxalsauren Kalkerde getrennte Flüssigkeit wurde abgedampft und der trockne Rückstand geglüht. Er löste sich klar in Wasser auf; die Auflösung wurde zur Entfernung der Schwefelsäure mit essigsaurer Baryterde versetzt. In der von der schwefelsauren Baryterde abfiltrirten Lösung wurden die essigsauren Salze durchs Glühen in kohlensaure Salze verwandelt, und das kohlensaure Natron von der Magnesia durch Wasser getrennt.

Der bei der Behandlung der sauren Lösung der zu untersuchenden phosphorsauren Salze mit kohlensaurer Baryterde erhaltene unlösliche Rückstand enthielt die ganze Menge der Phosphorsäure, der Thonerde und des Eisenoxyds. Er wurde mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure behandelt, wobei ein körniges Pulver ungelöst zurückblieb, das sich endlich, nachdem die Auflösung abgegossen war, durch Digestion mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure löste. Aus den Lösungen, die vereinigt wurden, wurde nach Verdünnung mit Wasser die Baryterde durch Schwefelsäure gefällt.

Zu der Auflösung des unlöslichen Rückstands muſs immer Chlorwasserstoffsäure angewandt werden, und nicht Salpetersäure, weil die Gegenwart dieser Säure im weitern Verlauf der Analyse mannigfaltige Nachtheile herbeiführt. Man muſs übrigens bei der Auflösung, und bei der Fäl-

Digitized by Google

lung der Baryterde durch Schwefelsäure jeden unnöthigen Ueberschufs an Säure sorgfältig vermeiden, weil sonst die ferneren Operationen sehr erschwert werden. Denn die freie Säure mufs mit kohlensaurem Natron gesättigt werden, und durch die grofse Menge der dadurch entstehenden Salze wird das Abdampfen der Flüssigkeiten, das vollständige Trocknen des Rückstands und das fernere Behandeln desselben mit Unannehmlichkeiten verknüpft. Man darf, nach dem Ausfällen der Baryterde die Flüssigkeit durchs Abdampfen nicht concentriren, um den Ueberschufs der freien Säure zu verjagen, weil diefs einen Verlust von Phosphorsäure verursachen würde.

Die saure Flüssigkeit wurde mit kohlensaurem Natron neutralisirt. Es entstand hierbei eine Fällung von phosphorsaurer Thonerde und phosphorsaurem Eisenoxyd; ohne dieselbe abzusondern, wurde das Ganze bis zur Trocknifs abgedampft, zuletzt im Wasserbade, damit nichts durchs Sprützen verloren gehen konnte. Der trockne Rückstand wurde vorsichtig in einem Agatmörser zerrieben, und sodann innig mit ungefähr der gleichen Menge sehr reiner Kieselsäure und der sechsfachen Menge kohlensauren Natrons vom Gewicht der angewandten phosphorsauren Salze gemengt. Das zuletzt noch in der Platinschale haftende wurde mit Wasser in einen Platintiegel gespült und darin abgedampft. In diesen Tiegel wurde darauf auch das Salzgemenge gebracht und in demselben geglüht. Es ist rathsam, einen möglichst grofsen Platintiegel anzuwenden, und diesen nur halb mit dem Salzgemenge zu füllen, da durch das Entweichen der Kohlensäure, ein Uebersteigen der Masse stattfinden kann, wenn der Tiegel zu klein ist. Man giebt anfangs nur eine gelinde Hitze, zuletzt aber erhöht man dieselbe bis zur starken Rothgluht. Es ist nicht gerade nothwendig, dafs die Masse schmelze, doch da durch das Schmelzen eine innige Mengung stattfindet, so mufs man es zu befördern suchen.

Die geglühte Masse wurde nach dem Erkalten mit Wasser aufgeweicht und so lange damit digerirt, bis das Un-

Digitized by Google

gelöste ein fein zertheiltes Pulver bildete. Man verdünnte sodann das Ganze mit vielem Wasser, und setzte eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak hinzu. Dadurch wird noch viel Kieselsäure gefällt; man filtrirt aber nicht früher, als bis die Flüssigkeit sich vollständig geklärt hat, da sonst die Kieselsäure leicht die Poren des Filtrums verstopft. Der Niederschlag wurde mit kaltem Wasser ausgewaschen, zu welchem etwas kohlensaures Ammoniak gesetzt worden war.

Die von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit enthält die Phosphorsäure sämmtlicher Basen. Sie wurde mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt. Es darf hierdurch keine Kieselsäure sich abscheiden; ist es doch der Fall, so hatte man keine hinreichende Menge von kohlensaurem Ammoniak hinzugefügt. Auch bei der nachherigen Uebersättigung mit Ammoniak darf keine Trübung eintreten, da diese von Thonerde herrühren würde, deren ganze Menge in dem Ungelösten enthalten seyn muſs.

Aus der mit Ammoniak übersättigten Auflösung wird die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt.

Der ungelöste Rückstand, von welchem die Phosphorsäure haltige Flüssigkeit abfiltrirt worden war, wurde mit dem Filtrum in eine kleine Platinschale gebracht, mit Chlorwasserstoffsäure digerirt, und das Ganze im Wasserbade bis zur Trockniſs abgedampft, der trockne Rückstand auf die bekannte Weise mit Chlorwasserstoffsäure befeuchtet, nach einiger Zeit Wasser hinzugefügt, und die Kieselsäure abfiltrirt.

Die getrennte Flüssigkeit enthielt auſser Thonerde und Eisenoxyd noch eine sehr kleine Menge Kalkerde. Erstere Basen wurden daher durch Ammoniak niedergeschlagen, und aus der abfiltrirten Lösung fällte man durch Oxalsäure eine kleine Spur von Kalkerde, die zu der früher erhaltenen hinzugerechnet wurde.

Man kennt bis jetzt keine andere Methode Eisenoxyd und Thonerde von einander zu trennen, als durch Kalihy-

Digitized by Google

drat. Diese Trennung gelingt nur, wenn man das ungelöste Eisenoxyd mehrere Male mit Kalihydrat behandelt. Nachdem daher die Mengung beider Oxyde mit Kalihydrat in einer Platinschale gekocht worden war, lieſs man das Eisenoxyd sich absetzen, goſs die klare Flüssigkeit ab, und behandelte das Oxyd noch einmal mit Kalihydrat, welche Operation noch einige Mal wiederholt wurde.

Das Eisenoxyd wurde darauf nach der Auflösung in Chlorwasserstoffsäure durch Ammoniak gefällt. — Die Flüssigkeit, welche die Thonerde enthielt, wurde mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt, mit Ammoniak neutralisirt und die Thonerde durch Schwefelammonium gefällt.

Die Untersuchung gab folgendes Resultat:

Natron	16,86
Kalkerde	11,11
Magnesia	6,67
Thonerde	5,11
Eisenoxyd	2,92
Phosphorsäure	56,38
	99,05.

In den angewandten phosphorsauren Salzen ist aber das procentische Verhältniſs der Bestandtheile folgendes:

Natron	17,20
Kalkerde	11,75
Magnesia	6,78
Thonerde	5,31
Eisenoxyd	2,83
Phosphorsäure	56,13
	100,00.

Das erhaltene Resultat ist ein befriedigendes. Es würde vielleicht noch etwas genauer ausgefallen seyn, oder vielmehr die Analyse selbst würde hinsichtlich des Auswaschens mancher Niederschläge minder beschwerlich gewesen seyn, wenn zur Auflösung der phosphorsauren Salze Chlorwasserstoffsäure statt Salpetersäure angewandt worden wäre.

Man ersieht aber aus dem Gange der Untersuchung, daſs sie beschwerlich ist und sehr viel Zeit erfordert. Sie

Digitized by Google

muſs daher nur angewandt werden, wenn in den zu untersuchenden phosphorsauren Salzen Thonerde enthalten ist. Wenn diese fehlt, so ist die früher von mir beschriebene Methode, die Phosphorsäure von den Basen vermittelst Salpetersäure und metallischen Quecksilbers zu trennen, der vorgeschlagenen weit vorzuziehen.

Die jetzt vorgeschlagene Methode ist besonders beschwerlich und zeitraubend bei Anwesenheit von Kalkerde in den phosphorsauren Verbindungen. Fehlt diese, oder ist sie selbst nur in sehr geringer Menge vorhanden, so ist die Untersuchung mit bei weitem weniger Unannehmlichkeiten verknüpft. Aber gerade in den Fällen, wo sie angewandt werden muſs, wenn Thonerde zugegen ist, pflegt Kalkerde fast nie zu fehlen.

VI. *Ueber die verschiedenen Metaphosphorsäuren und zwei neue Säuren derselben Verbindungsproportion; von Th. Fleitmann.*

Vor kurzem haben Henneberg und ich in Gemeinschaft eine Untersuchung über die Verbindungen der Phosphorsäure veröffentlicht [1]), durch die es uns gelungen seyn wird, die Aufmerksamkeit der Chemiker mit erhöhtem Interesse den seltsamen Erscheinungen zuzuwenden, die das Modificationswesen dieser merkwürdigen Säure bietet.

Das Gesammtgebiet der immer zahlreicher werdenden Modificationserscheinungen der Phosphorsäure läſst zwei wesentlich verschiedene Richtungen unterscheiden, in welchen sich die Fähigkeit dieser Säure über dasselbe erstreckt.

Die eine dieser Richtungen erhält ihren bildlichen Ausdruck durch die progressive Reihe derjenigen verschiedenen Phosphorsäureverbindungen, deren Säuren, als Haupt-

1) Liebigs Ann. Bd. 65, S. 304.

Digitized by Google

merkmal ihrer Verschiedenheit eine verschiedene Sättigungscapacität zeigen. Diese Reihe umfaſst die Salze der dreibasischen gewöhnlichen Phosphorsäure, der zweibasischen Pyrophosphorsäure und der einbasischen Metaphosphorsäure, sowie die Salze der von Henneberg und mir aufgefundenen intermediären Glieder $4PO_5\,6HO$ und $5PO_5\,6HO$.

Die andere der angedeuteten Richtungen wird bezeichnet durch die Fähigkeit der Metaphosphorsäure bei Beibehaltung derselben Sättigungscapacität wiederum Säuren von den verschiedensten physikalischen und chemischen Eigenschaften zu constituiren. Diese Richtung der Modificationsfähigkeit wurde bis jetzt bloſs bei der Metaphosphorsäure wahrgenommen. Die Salze der verschiedenen Säuren dieser Gruppe enthalten Säure und Base stets in demselben Verhältniſs.

Die Arbeit von Henneberg und mir umfaſste beide Richtungen.

Die erste betreffend suchten wir zunächst, auf Grund theoretischer Betrachtungen, zu zeigen, wie unzulässig die von Graham aufgestellte Formelnreihe für die nach ihrer Sättigungcapacität verschiedenen Phosphorsäuren sey. Der Reihe Grahams

$3MO+PO_5$ (für die gewöhnl. phosphors. Salze)
$2MO+PO_5$ (für die pyrophosphorsauren Salze)
$MO+PO_5$ (für die metaphosphors. Salze)

stellten wir die Reihe

$6MO+2PO_5$ (gewöhnl. phosphors. Salze)
$6MO+3PO_5$ (pyrophosphors. Salze)
. .
. .
$6MO+6PO_5$ (metaphosphors. Salze)

gegenüber, bei welcher die Säuren in ihrer Verbindung mit gleicher Menge Basis verglichen werden. Wir zeigten die Existenz der bis dahin fehlenden intermediären Glieder $6MO+4PO_5$ und $6MO+5PO_5$ und erhoben dadurch die Richtigkeit der Reihe über allen Zweifel.

Sodann gaben wir durch Beschreibung einer neuen, aus-

Digitized by Google

gezeichnet charakterisirten Modification der *Metaphosphor*säure dem Modificationswesen der Phosphorsäure in dieser zweiten Richtung eine gröſsere Bedeutung. Der Metaphosphorsäure Grahams stellten wir als gleichwerthige, aber sonst ganz verschiedene Säuren die Säure des unlöslichen metaphosphorsauren Natronsalzes und die unserer krystallisirbaren Salze zur Seite. Für letztere zeigten wir die unzweideutige Forderung der allgemeinen Formel $3MO + 3PO_5$ für ihre wasserfreien Verbindungen und die Bedeutung, die in einer solchen polymeren Formel für die Constitution der Säure liegt, für die beiden anderen Metaphosphorsäuren machten wir einen gleichen, noch zu ermittelnden rationellen Ausdruck ihrer Verschiedenheit wahrscheinlich.

Ich habe den Gegenstand nach beiden Richtungen weiter verfolgt. Für die Wege, die ich in meiner Untersuchung eingeschlagen, war mir vornehmlich der Wunsch leitend, diejenige Aufklärung über die Constitution sämmtlicher Phosphorsäuren zu erlangen, die es möglich mache, auf Grund der Kenntniſs dieser verschiedenen Constitution eine neue umfassende Nomenclatur für dieselben aufzustellen und dadurch einem Bedürfniſs abzuhelfen, das, sowie sich die Anzahl der Modificationen mehrt, ein immer dringenderes und unabweisbareres wird.

Für die Reihe der Phosphorsäuren von verschiedener Sättigungscapacität besitzen wir die Graham'sche Bezeichnung: gewöhnliche Phosphorsäure, Pyrophosphorsäure und Metaphosphorsäure; die Säuren $4PO_5$ $6HO$ und $5PO_5$ $6HO$ entbehren noch der Namen. Für die verschiedenen Modificationen der Metaphosphorsäure, die in ihren Salzen eine Verschiedenheit zeigen, so groſs wie sie Säuren verschiedener Elemente nur immer zeigen können, besitzen wir ebenfalls keine Nomenclaturunterscheidung; alle theilen sich in den gemeinschaftlichen Namen Metaphosphorsäure. Eine solche Namenlosigkeit muſs die nachtheiligsten Verwirrungen verursachen.

Ehe ich mich zu der Beschreibung der Resultate wende, die den Gegenstand des vorliegenden Theils meiner Unter-

Digitized by Google

suchung ausmachen, will ich mich zunächst über das Princip aussprechen, daſs mich zu der Nomenclatur geführt, die ich für die Phosphorsäuremodificationen vorzuschlagen gedenke. Die practische Anwendung ergiebt sich nachher von selbst, und ich werde mich dadurch der Unannehmlichkeit überhoben sehen, bei jedesmaliger Anführung einer Säure oder eines Salzes den Gegenstand durch lästige Umschreibung zu bezeichnen.

Es ist keine leichte Sache für eine so zahlreiche Reihe von verschiedenen Körpern, wie die Phosphorsäuremodificationen, bei denen bei aller Verschiedenheit die gewöhnlichen Anhaltspunkte für die Nomenclatur, namentlich die verschiedene elementare Zusammensetzung ganz fehlen, gleich bezeichnende und practische Namen zu finden.

Unsere Wissenschaft kennt für solche Fälle sehr verschiedene Methoden der Benennung.

Wir besitzen für die verschiedenen Cyansäuren die Namen Cyansäure, Cyanursäure und Knallsäure. Diese Bezeichnungsweise ist ähnlich der, die den bisher bekannten drei Modificationen der Phosphorsäure die Namen gewöhnliche Phosphorsäure, Pyrophosphorsäure und Metaphosphorsäure gegeben hat.

Diese Benennung hat bisher ihrem Zwecke vollkommen genügt. Es liegt nahe dieselbe Bezeichnungsweise auf die übrigen neuen Glieder der Phosphorsäuremodificationen auszudehnen. In der That hat Gerhardt bereits in einem Referat der Arbeit von Henneberg und mir für die verschiedenen Metaphosphorsäuren eine angemessene Recrutirung der bisherigen Namen versucht. Indem Gerhardt für die gewöhnliche Modification derselben den Namen Metaphosphorsäure läſst, schlägt er für die beiden anderen Modificationen die recht wohllautenden Namen Para- und Isophosphorsäure vor.

Es bleiben indeſs noch vier andere Modificationen zu benennen übrig. Die Aussicht auf noch gröſseren Zuwachs ist nicht genommen. Dürfte man nun auch vielleicht zugeben, daſs man nie in Verlegenheit gerathen werde, um

Digitized by Google

die erforderlichen Para und Iso, so wird doch aus anderen Gründen eine solche Bezeichnungsweise durchaus verwerflich. Die erste Forderung, die man an eine gute Nomenclatur stellt, ist, daſs sie dem Gedächtniſs möglichst Unterstützung gewähre im Zurückhalten der Thatsachen, die sich an die Natur der benannten Körper knüpfen. Die Worte Meta, Pyro, Para und Iso sind aber in obiger Anwendung so wenig bezeichnend und sinnverschieden, daſs gewiſs das geübteste Gedächtniſs schon bei der jetzigen Anzahl der Phosphorsäuren groſse Mühe haben würde, eine Verwechselung der Namen zu vermeiden.

Eine andere Bezeichnungsweise ist durch die Fürsprache Berzelius zur allgemeineren Anwendung gelangt. Es ist dieſs die von Frankenheim zuerst gebrauchte Unterscheidung der drei verschiedenen alotropischen Zustände des Schwefels als Alpha-, Beta- und Gammaschwefel. Auf die verschiedenen Modificationen der Phosphorsäure übertragen, lieferte sie die Namen Alpha-, Beta- und Gammaphosphorsäure.

Diese Nomenclatur läſst an Einfachheit nichts zu wünschen übrig. Das Alphabet hat 24 Buchstaben und nicht leicht dürfte sich eine Modificationsreihe finden, für welche diese Zahl nicht ausreichte. So einfach diese Nomenclatur aber ist, ebenso entschieden ist sie zu verwerfen. Sie besitzt den Fehler der vorhin besprochenen im höchsten Grade. Wollte man so sehr die billigsten Forderungen des Gedächtnisses miſsachten, wie es bei der Anwendung dieser Bezeichnungsweise auf die Gesammtzahl der Phosphorsäuremodificationen der Fall seyn würde, so könnte man auch gleich das Princip derselben verallgemeinern, und sämmtliche chemische Verbindungen mit den Zahlen unseres Zahlensystems bezeichnen. Ich erinnere daran, wie schwierig es schon ist zu behalten, welche Modification der beiden Zinnoxyde mit dem Namen Alphazinnoxyd und welche mit dem Namen Betazinnoxyd belegt worden ist.

Eine rationelle wissenschaftliche Nomenclatur muſs auf wesentliche Merkmale und Eigenschaften der zu benennen-

Digitized by Google

den Körper begründet seyn. Dieses Princip im Auge haltend, gelangt man bei der Betrachtung der verschiedenen Phosphorsäuren bald zu dem Schluſs, daſs nur in der Verschiedenheit ihrer inneren Constitution solche Anhaltspunkte zu finden sind, die einer alle Glieder umfassenden gleichförmigen Nomenclatur zu Grunde gelegt werden können. Alle übrigen Eigenschaften sind entweder zu unwesentlich oder bilden nur für einzelne Glieder unterscheidende Merkmale.

Sobald es gelungen ist diese innere Verschiedenheit für jede Modification in Zeichen durch eine rationelle Formel wiederzugeben, so kann die Gestalt dieser Formeln die Grundlage für ihre Benennung bilden.

Die Resultate des vorliegenden Theils meiner Untersuchung zeigen aber aufs deutlichste, daſs auch für diejenige Modificationsreihe der Phosphorsäure, deren Glieder sich nicht durch eine verschiedene Sättigungscapacität unterscheiden, eine solche durch die Formel ausdrückbare Verschiedenheit der Constitution existirt. Henneberg und ich haben bereits in der oben angegebenen Arbeit gezeigt, daſs die von uns gefundene Modification der Metaphosphorsäure die rationelle Formel $3MO + 3PO_5$ für ihre wasserfreien Salze verlange. Die Doppelverbindungen, die die Salze dieser Säure unter einander eingehen, besitzen stets ein solches Verhältniſs, daſs sich 2 Atome des einen Salzes vereinigt finden mit 1 Atom des andern und ihre Formel eine der beiden Gestalten $2MO, MO + 3PO_5$ oder $MO, 2M'O + 3PO_5$ erhält. Dieses constante Verhältniſs erklärt sich nur durch die Annahme einer durch jene rationelle Formel ausgedrückte polymerische Constitution der Säure. Dieselben Gründe, die für diese Säure zu der Formel $3PO_5 + 3HO$ führten, erheischen für zwei neue Säuren, deren Verbindungen in Folgendem beschrieben werden sollen, die Formeln $2PO_5 + 2HO$ und $4PO_5 + 4HO$. Es ist kein Zweifel daran daſs auch bei den beiden noch übrigen Modificationen der Metaphosphorsäure der Grund ihrer Verschiedenheit von gleicher Bedeutung ist. Bereits sind An-

Digitized by Google

zeichen vorhanden, die mit groſser Wahrscheinlichkeit auf die Formeln $PO_5 + HO$ und $6PO_5 + 6HO$ als die ihnen zukommenden hinweisen.

Die verschiedenen Metaphosphorsäuren stellen sich hiernach als eine polymere desselben Radicals dar, die, je nach der Betrachtungsweise, die folgende Gestalt annimmt.

$$PO_5 + HO \text{ oder } HPO_6$$
$$2PO_5 + 2HO \text{ oder } H_2P_2O_{12}$$
$$3PO_5 + 3HO \text{ oder } H_3P_3O_{18}$$
$$4PO_5 + 4HO \text{ oder } H_4P_4O_{24}$$
— —
$$6PO_5 + 6HO \text{ oder } H_6P_6O_{36}.$$

Bei Zugrundelegung dieser Formelreihe wird die Benennung der verschiedenen Metaphosphorsäuren eine höchst einfache. Sämmtliche Säuren behalten zur Bezeichnung ihrer gleichen Sättigungscapacität den bisherigen Namen Metaphosphorsäure gemeinschaftlich. Die Unterscheidung geschieht durch Andeutung des Factors, der in der rationellen Formel der Säure das Polymerieverhältniſs ihrer Atomgruppe und somit zugleich ihren wesentlichsten Charakter bezeichnet. Hierzu eignen sich vorzüglich die griechischen Zahlwörter *μονάς*, *δυάς*, *τριάς* u. s. w. in der bei solcher Anwendung üblichen Abkürzung. Es entstehen nach der Reihe die Namen:

Monometaphosphorsäure für $PO_5 + HO$
Dimetaphosphorsäure für $2PO_5 + 2HO$
Trimetaphosphorsäure für $3PO_5 + 3HO$
Tetrametaphosphorsäure für $4PO_5 + 4HO$
Hexametaphosphorsäure für $6PO_5 + 6HO$.

Diese Namen sind zum Theil nicht die wohllautendsten. Vornehmlich sind die Worte Tetrametaphosphorsäure und Hexametaphosphorsäure Mund und Ohr wenig genehm. Diese geringen Mängel verschwinden indeſs gegen den auſserordentlichen Vortheil, den die Nomenclatur darin besitzt, daſs in dem Namen sogleich die charakteristische Eigenschaft der Säure ausgedrückt liegt. Die Trimetaphosphorsäure liefert nur Doppelsalze, in welchen zwei

Digitized by Google

Aequivalente des einen Salzes verbunden sind mit ein Aequivalent des andern; die Doppelsalze der Dimetaphosphorsäure enthalten stets *gleiche* Aequivalente der beiden componenten Salze.

Für die Phosphorsäuren der andern Modificationskategorie bietet die verschiedene Sättigungscapacität hinlänglichen Anhalt für eine analoge nomenclatorische Unterscheidung. Die von Henneberg und mir aufgestellte Formelnreihe läſst indeſs für eine solche Benutzung eine Bestätigung unser früher beschriebenen Versuche wünschen. Ich bin damit beschäftigt und verschiebe es bis zur Veröffentlichung dieser Theile meiner Untersuchung, Vorschläge für die Benennung der Säuren $4PO_5 + 6HO$ und $5PO_5 + 6HO$ zu machen.

Dimetaphosphorsäure.

Wird irgend eine der stärkeren fixen Basen oder deren Salzverbindung mit einem Ueberschuſs von wäſsriger Phosphorsäure eingedampft und die Mischung einer allmählig gesteigerten Erhitzung unterworfen, so erfolgt bei dem Temperaturgrade, bei welchem die Phosphorsäure in die einbasische Modification übergeht, die Ausscheidung eines unlöslichen wasserfreien Salzes, das sich bei stärkerer Erhitzung in der überschüssigen Phosphorsäure wieder gänzlich auflöst.

Maddrell stellte nach diesem Verfahren eine groſse Reihe von Salzen dar und unterwarf dieselben einer genauen Analyse. Alle zeigten eine der allgemeinen Formel $MO + PO_5$ entsprechende Zusammensetzung und besaſsen als gemeinschaftlichen Charakter eine auſserordentliche Schwer- bis Unlöslichkeit in Wasser und den meisten sauren und alkalischen Agentien.

Ohne sich weiter in Erörterungen über die Gleichartigkeit der analysirten Verbindungen einzulassen, stellte Maddrell dieselben stillschweigend als eine Salzreihe derselben Säure zusammen. Sie waren die Verbindungen der in dem un-

Digitized by Google

unlöslichen metaphosphorsaurem Natron Graham's enthaltenen Säure.

War gleich die Richtigkeit einer solchen Zusammenstellung *a priori* wenig zu bezweifeln, so entbehrte sie doch jeder tieferen Begründung und blieb eine noch definitiv zu lösende Frage.

Mehrfache Versuche haben mir gezeigt, daſs sich die Trimetaphosphorsäure sehr leicht aus ihren Verbindungen im isolirten Zustand darstellen und als solche wieder auf andere Basen übertragen läſst. Die Zersetzung des trimetaphosphorsauren Silberoxyds und Bleioxyds geht mit der gröſsten Leichtigkeit von statten. Die freie Trimetaphosphorsäure besitzt in der Kälte ziemliche Beständigkeit; beim Abdampfen geht sie rasch in gewöhnliche Phosphorsäure über.

Eine gleiche Isolirbarkeit lieſs sich von den Säuren der unlöslichen Maddrell'schen Salze erwarten. Ich wählte das Kupferoxydsalz zum Ausgangspunkt meiner Versuche.

Behandelt man ein durch Zusammenschmelzen von Phosphorsäure mit Kupferoxyd erhaltenes *pyro*phosphorsaures Kupferoxyd mit Schwefelwasserstoff, so bildet sich Schwefelkupfer und die Pyrophosphorsäure wird in Freiheit gesetzt. Die Zersetzung geht ziemlich rasch vor sich. Anders aber ist das Verhalten des auf gleiche Weise erhaltene Maddrell'schen metaphosphorsauren Kupferoxyds gegen Schwefelwasserstoff. Das Salz widersteht mit der gröſsten Hartnäckigkeit der Einwirkung desselben. Ist das Salz rein, so bringt tagelanges Behandeln mit Schwefelwasserstoff nicht die geringste Schwärzung hervor.

Für den Zweck meiner Untersuchung konnte es gleichgültig seyn, auf welche Weise ich die Uebertragung der Säure auf eine andere Salzbasis bewerkstelligte, sobald ich gewiſs seyn durfte, daſs die angewandten Mittel keine Alteration der Natur der Säure bewirkten. Statt der Zersetzung mit Schwefelwasserstoff versuchte ich daher direct die Umsetzung mit den löslichen Schwefelmetallen der Al-

kalien. Dieser Weg führte mich zu ganz unerwarteten Resultaten, durch welche das Modificationswesen der Metaphosphorsäure ein neues Feld der interessantesten Untersuchungen eröffnet.

Am leichtesten gelingt die Umsetzung des Kupferoxydsalzes mittelst einer Lösung von Schwefelammonium. Bedeutend schwieriger ist sie mit Schwefelnatrium und Schwefelkalium.

Die vom gebildeten Schwefelkupfer getrennten Producte der Umsetzung sind lösliche Salze einer *neuen* Säure, nicht die entsprechenden Verbindungen der in dem unlöslichen Natronsalz Graham's enthaltenen Modification der Phosphorsäure.

Die Salze der Säure krystallisiren mit derselben Leichtigkeit wie die der Trimetaphosphorsäure, von denen sie aber sowohl in Krystallform als in Löslichkeit und Wassergehalt sehr verschieden sind.

Die wesentlichste Verschiedenheit bildet das der Säure eigenthümliche Verhältniſs der Doppelsalzbildung. Die Mischungen ihrer Salze in dem verschiedensten Verhältniſs liefern stets Doppelverbindungen, in welchen ein Aequivalent der einen Basis sich verbunden findet mit einem Aequivalent der andern. Ihre wasserfreien Verbindungen erhalten demgemäſs die rationelle Formel $2MO + 2PO_5$ und die Säure selbst den Namen Dimetaphosphorsäure.

Wasserfreies dimetaphosphorsaures Kupferoxyd.

Die Darstellung und der Bildungsproceſs dieses Salzes, in welchem die neue Säure ihre Entstehung fand, und welches das Muttersalz zu allen übrigen Verbindungen bildet, bedürfen einer ausführlicheren Beschreibung.

Maddrell bereitete dasselbe wie die übrigen unlöslichen metaphosphorsauren Salze, die er analysirt hat. Er erhitzte schwefelsaures Kupferoxyd mit einem groſsen Ueberschuſs von Phosphorsäure bis zu einer Temperatur von 316° C. Das Salz schied sich pulverförmig aus.

Die Ausbeute, die man auf diese Weise erhält, ist sehr

Digitized by Google

verschieden. Sie ist abhängig von der Vorsicht, mit welcher die Erhitzung geleitet wird; nicht minder von dem Verhältniſs von Phosphorsäure zum schwefelsauren Kupferoxyd, welches man anwendet. War die Menge der Phosphorsäure im Verhältniſs zum schwefelsauren Kupferoxyd zu groſs oder ging die Erhitzung weit über 316° C. hinaus, so erfolgt gar keine Ausscheidung des Salzes. Gewöhnlich bleibt das Mehrfache des angewandten Kupferoxyds in der überschüssigen Phosphorsäure gelöst. War die Erhitzung zu schwach, so besteht das Product zum Theil aus pyrophosphorsaurem Kupferoxyd,

Ohne die geringste Schwierigkeit dagegen gelingt die Darstellung des Salzes, wenn man ein durch die Waage bestimmtes geringeres Verhältniſs von Phosphorsäure zu Kupferoxyd nimmt. Das beste Verhältniſs fand ich zu fünf Aequivalent Phosphorsäure auf vier Aequivalent Kupferoxyd ($5PO_5 : 4CuO$). Bei diesem Verhältniſs reicht selbst Rothglühhitze nicht hin, das gebildete dimetaphosphorsaure Kupferoxyd wieder aufzulösen. Fast die ganze Menge des angewandten Kupferoxyds scheidet sich in der Form des Salzes aus.

Die Phosphorsäure wendet man am bequemsten als Lösung an, deren Gehalt man vorher ermittelt hat. Des Kupferoxyds kann man sich in jeder beliebigen Form bedienen. Von den Salzen eignet sich zur Darstellung von kleineren Quantitäten das salpetersaure Kupferoxyd am besten. Die Salpetersäure wird mit Leichtigkeit ausgetrieben und verursacht dabei nicht das unangenehme Spritzen, das die Anwendung des schwefelsauren Salzes unrathsam macht. Will man sich indeſs aus pecuniären Rücksichten des letzteren Salzes bedienen, so muſs man das möglichst entwässerte Salz allmälig in die vorher zur Syrupconsistenz eingedampfte Phosphorsäure eintragen. Die Menge der Phosphorsäure, die sich hierbei mit den Dämpfen der Schwefelsäure verflüchtigt, ist beträchtlich und muſs nach Bedarf ersetzt werden.

Am vortheilhaftesten, besonders für die Darstellung von

Digitized by Google

groſsen Quantitäten, ist die Anwendung von reinem Kupferoxyd. Dasselbe darf keine Verunreinigung von anderen Basen enthalten und muſs recht fein gepulvert seyn. Die Verbindung des Kupferoxyds mit der wäſsrigen Phosphorsäure geht schwierig vor sich, ist aber durchaus erforderlich, ehe die Mischung eingedampft und einer weiteren Erhitzung unterworfen wird. Ein geringer Zusatz von Salpetersäure befördert die vollständige Verbindung sehr.

Sey es nun, daſs man reines Kupferoxyd oder eins der genannten Salze desselben anwendet, der Bildungsproceſs des Salzes wird dadurch nicht wesentlich modificirt und durchläuft die verschiedenen Stadien der Phosphorsäuremodificationen, die man beim Eindampfen und Erhitzen von gewöhnlicher Phosphorsäure beobachtet.

Die anfangs klare Lösung des Kupferoxyds in der wäſsrigen Phosphorsäure beginnt beim Eindampfen bald sich zu trüben. Die Masse wird dickflüssig und es erfolgt die Ausscheidung eines intensiv blauen amorphen Salzes.

Dieses zuerst sich ausscheidende Salz ist eine wasserhaltige Verbindung der gewöhnlichen Phosphorsäure. Die Analyse ergab die Zusammensetzung: $2Cu, HO + PO_5$. Mit einer Lösung von Schwefelnatrium zersetzt, lieferte es ein Salz von der Zusammensetzung und den Eigenschaften des gewöhnlichen phosphorsauren Natrons.

Auf diese erste Ausscheidung des Salzes $2CuO, HO + PO_5$ folgt bei weiterer Erhitzung eine theilweise Wiederauflösung, während die Phosphorsäure aus der gewöhnlichen Modification in die der Pyrophosphorsäure übergeht. Mit steigender Temperatur erfolgt dann ein zweites Gestehen der Mischung. Die Ausscheidung eines unlöslichen bläulichweiſsen Salzes verändert die dunkelblaue Farbe in eine hellblaue.

Dieses zweite Salz, von pulvriger Beschaffenheit, ist neutrales wasserfreies pyrophosphorsaures Kupferoxyd. Es ist in Wasser gänzlich unlöslich; in Säuren, selbst in concentrirten, sehr schwierig löslich. Die Analyse bestätigte die Zusammensetzung $2CuO + PO_5$. Eine Zersetzung mit

Digitized by Google

Schwefelnatriumlösung, die in der Kälte sehr leicht erfolgt, lieferte pyrophosphorsaures Natron von der gewöhnlichen Form und Zusammensetzung.

Unter lebhaftem Spritzen, geht mit steigender Temperatur die Pyrophosphorsäure in die einbasische Modification über und alsbald beginnt die Bildung des dimetaphosphorsauren Kupferoxyds.

Während der Ausscheidung desselben muſs man Sorge tragen die Masse mit einem Platinspatel fleiſsig zu rühren und von den Wänden des Gefäſses abzustoſsen. Ein Zusammenbacken und Anbacken an die Wände des Gefäſses macht die nachherige Behandlung mit Wasser sehr zeitraubend. Man steigert die Erhitzung bis zu einer Temperatur von circa 350° C. Die Operation ist beendigt, sobald die Mischung aufhört zu spritzen und die überschüssige Metaphosphorsäure in dicken Wolken zu verrauchen beginnt. Die Behandlung mit Wasser behufs der Auflösung der überschüssigen Kupferoxydhaltigen Phosphorsäure muſs in der Kälte geschehen, weil Siedhitze eine Zersetzung und Fällung des sich lösenden metaphosphorsauren Kupferoxyds bewirkt. Das Aussüſsen wird so lange fortgesetzt, als das Waschwasser noch Reaction auf Lackmus zeigt.

Nach der beschriebenen Methode erhalten, ist das Salz von pulveriger, undeutlich krystallinischer Beschaffenheit. Auf Kosten der Menge erhält man nach einem etwas modificirten Verfahren das Salz in sehr deutlichen Krystallen. Wendet man ein etwas gröſseres Verhältniſs von Phosphorsäure zu Kupferoxyd an, als das oben bezeichnete, so löst sich, bei Einwirkung der starken Glühhitze einer Berzelius'schen Lampe, das gebildete dimetaphosphorsaure Kupferoxyd in der überschüssigen Phosphorsäure wieder vollkommen auf. Läſst man den so erhaltenen intensivblauen Fluſs rasch erkalten, so erstarrt er zu einer durchsichtigen glasigen Masse, die sich mit Leichtigkeit in Wasser löst und keine Spur von Dimetaphosphorsäure enthält. Mindert man dagegen die Temperatur sehr allmälig und gestattet der überschüssigen Phosphorsäure ein freies

Digitized by Google

Verdampfen, so erfolgt, besonders bei leichtem Bewegen der Masse, mit einem Platinspatel, die Wiederbildung und Ausscheidung des dimetaphosphorsauren Kupferoxyds in glänzenden Kryställchen, die um so gröſser und deutlicher werden, je mehr Zeit und Ruhe man ihnen zur Bildung läſst.

Das dimetaphosphorsaure Kupferoxyd besitzt eine bläulich weiſse Farbe. Es ist in Wasser vollkommen unlöslich, beinahe ebenso unlöslich in den meisten, selbst concentrirten Säuren und Alkalien. Nur von Ammoniak und concentrirter Schwefelsäure in der Hitze wird es mit ziemlicher Leichtigkeit gelöst. Die Lösung in Ammoniak geschieht ohne Alteration der Säure; durch die Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure wird dieselbe dagegen rasch in gewöhnliche Phosphorsäure übergeführt.

Zur Analyse wurde das Salz in concentrirter Schwefelsäure gelöst und die Trennung des Kupferoxyds von der Phosphorsäure durch Schwefelwasserstoff bewirkt. 1,284 Grm. geglühtes Salz gaben 0,453 Grm. Kupferoxyd.

	Berechnet:		Gefunden:
2 CuO	79,4	35,54	35,28
$2 PO_5$	144	64,46	
	223,4.	100,00.	

Dimetaphosphorsaures Natron.

Das dimetaphosphorsaure Kupferoxyd erleidet durch Behandlung mit Schwefelnatriumlösung in der Kälte keine merkliche Zersetzung, besonders wenn es auf die oben beschriebene Weise durch Krystallisation aus feurigem Fluſs erhalten worden ist. Bei einer Temperatur indeſs, die den Siedpunkt noch nicht erreicht, geht die Umsetzung mit groſser Leichtigkeit vor sich; es bildet sich Schwefelkupfer und lösliches dimetaphosphorsaures Natron.

Ich bereitete das Schwefelnatrium durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Natronlösung und Vermischen der

Digitized by Google

gesättigten Lösung ($NaS + HS$) mit einer etwas geringeren als aequivalenten Menge von kaustischem Natron. Setzt man eine solche Schwefelnatriumlösung nach und nach zu dem fein gepulverten Kupferoxydsalz, so giebt das Entweichen des Schwefelwasserstoffs und die darauf eintretende neutrale Reaction der Mischung einen leitenden Maaſsstab für die Umsetzung ab. Dieselbe ist beendigt, sobald die Mischung nach längerem Erwärmen eine alkalische Reaction von überschüssigem Schwefelnatrium behält. Man nimmt die Schwefelnatriumlösung am besten von einer Concentration, die der Löslichkeit des dimetaphosphorsauren Natrons entspricht.

Die durch Filtration vom Schwefelkupfer getrennte Lösung des Salzes ist bei vorsichtiger Bereitung höchstens mit etwas Schwefelnatrium verunreinigt, das sich aber durch Digeriren mit fein gepulvertem Kupferoxydsalz vollkommen entfernen läſst. Da das dimetaphosphorsaure Natron gleiche Löslichkeit in kaltem und heiſsem Wasser besitzt, so lassen sich nach der Methode der Abkühlung einer gesättigten Lösung keine Krystalle erhalten. Beim Abdampfen oder beim Abdunsten an der Luft scheidet sich das Salz in spieſsigen Krystallen aus, die aber wenig deutlich und meist zu Krusten vereinigt sind.

Das krystallisirte Salz löst sich in 7,2 Theilen Wasser. In starkem Alkohol ist es vollkommen unlöslich, und selbst in sehr verdünntem Weingeist lösen sich nur Spuren.

Dieses Verhalten gegen Weingeist giebt ein vortreffliches Mittel an die Hand, das Salz zu reinigen und schön krystallisirt zu erhalten. Setzt man zu einer wäſsrigen Lösung des Salzes auf einmal eine die vollständige Ausscheidung des Salzes bedingende Menge starken Weingeist hinzu, so fällt dasselbe, je nach Concentration der Flüssigkeit, als eine concentrirte Salzlösung oder in Pulverform nieder. Fügt man dagegen den Weingeist nach und nach, stets in einer zur Fällung unzureichenden Quantität hinzu, so scheidet sich das Salz in schönen langen, zu concentrischen Gruppen vereinigten Nadeln aus. Man fährt mit dem Zu-

Digitized by Google

satz von Weingeist fort, bis sich nichts mehr ausscheidet. Nach einem Zusatz von einem gleichen Volum 80 procentigen Weingeist bleiben in der Mutterlauge nur Spuren des Salzes gelöst. Wäscht man die Krystalle auf einem Filter gehörig mit verdünntem Weingeist nach, so sind sie schon nach der ersten Krystallisation vollkommen rein zu betrachten.

Ich habe mich dieser Methode der Krystallisation mittelst Weingeist mit groſsem Vortheil bei der Darstellung sämmtlicher löslichen Salze bedient, die ich untersucht habe. Die auſserordentliche Zeiterſparniſs, die sie mir namentlich zur Erhaltung von reinen Salzen für die Analyse gewährt hat, veranlaſst mich auf dieselbe besonders aufmerksam zu machen. Sie verdient gewiſs, ihrer Kostspieligkeit ungeachtet, eine allgemeinere Anwendung als bisher.

Das dimetaphosphorsaure Natron enthält im krystallisirten Zustande auf seine rationelle Formel 4 Aequivalent Wasser. Bei der Analyse wurde die Dimetaphosphorsäure durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure in die gewöhnliche Modification übergeführt und als phosphorsaure Ammoniumoxydmagnesia gefällt.

1) 1,0615 Grm. lufttrocknes krystallisirtes Salz verloren beim Glühen 0,165 Grm. Wasser und gaben 0,978 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia.

2) 0,943 Grm. verloren 0,145 Grm. Wasser.

3) 0,240 Grm. verloren 0,037 Grm. Wasser.

	Berechnet.		Gefunden.		
			I.	II.	III.
$2NaO$	62	25,62			
$2PO_5$	144	59,50	59,18		
$4HO$	36	14,88	15,54	15,37	15,41
	242	100,00.			

Die Krystalle verlieren ihr Wasser bei einer Temperatur von 100° C. vollständig. Das wasserfreie Salz nimmt an der Luft mit Begierde wieder Wasser auf und erhitzt sich beträchtlich, wenn man es damit befeuchtet.

Erhitzt man das krystallisirte Salz über der Spiritus-

Digitized by Google

lampe, so entweicht das Krystallwasser ohne Aufblähen. Bei anfangender Glühhitze schmilzt es und liefert bei raschem Abkühlen gewöhnliches unkrystallisirbares metaphosphorsaures Natron. Bei jeder Temperatur vor seinem Schmelzpunkte behält das Salz unverändert seine Eigenschaften als dimetaphosphorsaures Natron und geht nicht, wie man vermuthen könnte, vorher in das unlösliche metaphosphorsaure Natron Graham's oder in trimetaphosphorsaures Natron über.

Die Lösung des dimetaphosphorsauren Natrons reagirt vollkommen neutral. Dieselbe erhält sich in der Kälte monatelang ohne die geringste Zersetzung zu erleiden. Selbst beim Kochen tritt erst nach längerer Zeit eine saure Reaction ein, die, einmal eingetreten, schnell zunimmt und den Uebergang der Dimetaphosphorsäure in gewöhnliche Phosphorsäure bezeichnet. Auch bei dieser Umwandlung der Säure habe ich keine Zwischenstufe beobachten können.

Die Dimetaphosphorsäure geht weder saure noch basische Verbindungen ein und ist in diesem Sinne nicht mehr basisch.

Das dimetaphosphorsaure Natron löst sich mit groſser Leichtigkeit in concentrirter Salzsäure auf, krystallisirt aber auf Zusatz von Weingeist vollständig als neutrales Salz wieder heraus. Ebenso liefert eine Lösung des Salzes in kaustischem Natron beim Abdampfen neutrales dimetaphosphorsaures Natron.

Das dimetaphosphorsaure Natron zeigt die gröſste Beständigkeit in alkalischen Lösungen; durch Kochen mit Säuren dagegen wird es rasch in saures gewöhnlich phosphorsaures Salz übergeführt. Am schnellsten und vollständigsten wirkt Schwefelsäure.

Das dimetaphosphorsaure Natron wird von dem trimetaphosphorsauren Salz neben Krystallform am leichtesten durch sein Verhalten gegen die Lösungen der schwereren Metalloxyde und alkalischen Erden unterschieden, mit denen es bedeutend schwerer lösliche einfache und Doppel-

Digitized by Google

Verbindungen giebt als jenes. Mit Bleisalzen giebt es sogleich einen weiſsen Niederschlag.

Dimetaphosphorsaures Kali.

Es wurde auf dieselbe Weise gewonnen, wie das Natronsalz. Die Umsetzung des dimetaphosphorsauren Kupferoxyds mit Schwefelkalium geht noch schwieriger vor sich, als mit Schwefelnatrium. Beim Krystallisiren mittelst Weingeist fällt das Salz leicht als concentrirte Lösung zu Boden, die sich aber nach einiger Zeit in Krystalle verwandelt. Der Mangel an ausgebildeten Individuen hat es mir unmöglich gemacht, die Krystallform des Salzes zu bestimmen.

Das krystallisirte Salz braucht 1,2 Theile Wasser zu seiner Lösung. Die Löslichkeit ist wie beim Natronsalz in kaltem und warmen Wasser gleich groſs. Die neutrale Lösung besitzt einen wenig salzigen, etwas bitteren Geschmack.

Der Wassergehalt des krystallisirten Salzes beträgt halb so viel als der des Natronsalzes, und entweicht im Wasserbade vollständig ohne Alteration der Säure.

0,4245 Grm. lufttrockne Krystalle verloren beim Glühen 0,032 Grm. Wasser und gaben 0,374 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia.

	Berechnet:		Gefunden:
2KO	94	36,72	
$2PO_5$	144	56,25	56,56
2HO	18	7,03	7,53
	256	100,00.	

Läſst man auf das Salz schwache Glühhitze einwirken, so wird es in Salzwasser vollkommen unlöslich; die Dimetaphosphorsäure geht unter diesen Umständen in die Modification des unlöslichen metaphosphorsauren Natrons über.

Das dimetaphosphorsaure Kali ist bedeutend schwerer schmelzbar als das Natronsalz. Erst anfangende Weiſsglühhitze bringt es zum Fluſs. Das klar geschmolzene Salz nimmt selbst beim raschesten Erkalten krystallinische Structur an. Dieses krystallinische Salz enthält die Phosphor-

Digitized by Google

säure in derselben Modification als das unlösliche Salz, welches durch Einwirkung von schwacher Glühhitze entsteht. Es ist in Wasser und schwachen Säuren vollkommen unlöslich. Die Verbindung des Kalis mit der gewöhnlichen Metaphosphorsäure Graham's ist demnach auf feurigem Wege nicht zu erzeugen.

Dimetaphosphorsaures Ammoniumoxyd.

Das dimetaphosphorsaure Kupferoxyd wird von kaustischem Ammoniumoxyd mit ziemlicher Leichtigkeit gelöst. Die Zersetzung desselben durch Schwefelammonium wird aus diesem Grunde auſserordentlich beschleunigt, wenn man einen geringen Ueberschuſs von kaustischem Ammoniumoxyd anwendet. Die Umsetzung geht schon in der Kälte vor sich.

Das krystallisirte Salz gebraucht 1,15 Theile kaltes oder heiſses Wasser zu seiner Lösung. Seine Löslichkeit in verdünntem Weingeist ist weit beträchtlicher, als die des Natron- und Kalisalzes. Es ist deshalb nur räthlich, ziemlich concentrirte wäſserige Lösungen zur Krystallisation mittelst Weingeist zu verwenden.

Das Salz krystallisirt in groſsen durchsichtigen Krystallen, die meistens sehr vollkommen ausgebildet sind. Dieselben sind kurze Prismen des monoklinischen Systems mit verschiedenen Combinationen. Die Hauptflächen erhalten die Bezeichnung ∞P, $0P$, $\infty P \infty$, $+P \infty$. Die Abstumpfungsflächen $+P$ treten untergeordnet auf.

Das krystallisirte Salz ist wasserfreies dimetaphosphorsaures Ammoniumoxyd. Ich bestimmte das Ammoniumoxyd durch Glühen mit einer gewogenen Menge freier Basis. Die Anwendung von Bleioxyd zu diesem Behuf ist mit Unannehmlichkeiten verbunden. Ich ersetzte dasselbe zu groſser Bequemlichkeit durch wasserfreies pyrophosphorsaures Natron, das man sich mit geringer Mühe durch Glühen des neutralen gewöhnlich phosphorsauren Natrons darstellt. Das pyrophosphorsaure Natron läſst sich sehr genau abwägen

Digitized by Google

und treibt beim Glühen sein gleiches Aequivalent Ammoniak aufs vollständigste aus.

1) 1,236 Grm. lufttrocknes Salz gaben beim Glühen mit pyrophosphorsaurem Natron 0,337 Grm. Ammoniumoxyd.

2) 0,6055 Grm. gaben 0,163 Grm. Ammoniumoxyd.

	Berechnet.		Gefunden.	
			I.	II.
$2PO_5$	144	73,47		
2AmO	52	26,53	27,26	26,92
	196	100,00.		

Das Ammoniumoxyd wird von dem Salze beim Erhitzen für sich mit aufserordentlicher Hartnäckigkeit zurückgehalten. In einem Luftbade erhitzt, behält es bis zu einer Temperatur von 300° C. constantes Gewicht. Glühhitze bringt es zum Schmelzen unter Entweichen von Ammoniakgas. Ein Theil des Ammoniaks wird von der Phosphorsäure selbst beim heftigsten Glühen zurückgehalten. Die zurückbleibende Säure entläfst beim Kochen mit kaustischem Kali stets bedeutende Mengen von Ammoniak.

Erhitzt man die durchsichtigen Krystalle des Salzes längere Zeit in einem Luftbade bei einer Temperatur von 200 bis 250° C., so werden dieselben, ohne im geringsten an Gewicht abzunehmen, weifs und undurchsichtig. Die Veränderung beginnt an den Kanten und verbreitet sich nach und nach durch die ganze Masse. Die Dimetaphosphorsäure geht unter dieser Erscheinung in die Modification des unlöslichen metaphosphorsauren Natrons über. Das modificirte Ammoniumoxydsalz in Wasser vollkommen unlöslich und kommt auch in seinen übrigen physikalischen Eigenschaften mit dem entsprechenden unlöslichen Kali- und Natronsalz überein.

Dimetaphosphorsaures Silberoxyd.

Dasselbe wird erhalten durch Vermischen eines der vorhergehenden löslichen Alkalisalze mit einem Ueberschufs von salpetersaurem Silberoxyd. Wendet man concentrirte

Digitized by Google

Lösungen an, so scheidet sich das Salz sofort als krystallinischer Niederschlag aus. Aus verdünnten Lösungen setzt es sich nach einiger Zeit in hübschen Kryställchen an.

Die geringe Gröſse der Krystalle erlaubte deren Bestimmung nicht; sie sehen denen des trimetaphosphorsauren Silberoxyds sehr ähnlich, besitzen aber viel geringere Löslichkeit als diese.

Das krystallisirte Salz ist wasserfreies dimetaphosphorsaures Silberoxyd.

0,7985 Grm. lufttrockene Krystalle verloren beim Glühen 0,002 Grm. und gaben 0,5995 Grm. Chlorsilber.

	Berechnet.		Gefunden.
2AgO	232	61,70	60,99
$2PO_5$	144	38,30	
	376	100,00.	

Das Salz schmilzt bei schwacher Glühhitze und erstarrt zu einem klaren durchsichtigen in Wasser vollkommen unlöslichen Glase, in welchem die Säure in der gewöhnlichen Modification der Metaphosphorsäure enthalten ist.

Dimetaphosphorsaures Bleioxyd.

Es wird auf dieselbe Weise gewonnen wie das Silbersalz. Das Salz ist in Wasser beinahe unlöslich und scheidet sich nur bei Anwendung von sehr verdünnten Lösungen von dimetaphosphorsaurem Natron und salpetersaurem Bleioxyd in ziemlich deutlichen Kryställchen aus. Das dimetaphosphorsaure Ammoniumoxyd giebt mit Bleisalzen augenblickliche Niederschläge.

Das Salz ist wasserfrei, schmilzt ohne Aufblähen in der Glühhitze und erstarrt zu einem durchsichtigen Glase.

Zur Analyse wurde es in möglichst weniger Salpetersäure gelöst und das Bleioxyd durch Schwefelsäure gefällt.

0,9680 Grm. geschmolzenes Salz gaben 0,793 Grm. schwefelsaures Bleioxyd.

Digitized by Google

	Berechnet.		Gefunden.
2 PbO	223	60,76	60,30
$2 PO_5$	144	39,24	
	367	100,00.	

Das Salz ist, in derselben Weise wie das trimetaphosphorsaure Bleioxyd, stets mit geringen Quantitäten von salpetersaurem Bleioxyd verunreinigt, von dem es sich durch Behandeln mit Wasser nicht reinigen läſst.

Dimetaphosphorsaurer Baryt

Zur Darstellung desselben versetzt man eine ziemlich concentrirte Lösung des Natronsalzes mit einem Ueberschuſs von Chlorbarium. Die Ausscheidung des Salzes erfolgt nach kurzem Stehen in kleinen spieſsigen Kryställchen. Bei Anwendung von dimetaphosphorsaurem Ammoniumoxyd scheidet sich das Salz sogleich in Form eines wenig krystallinischen Niederschlages aus.

Der dimetaphosphorsaure Baryt ist sehr schwer löslich in Wasser. Säuren, selbst concentrirte Salpetersäure und Salzsäure greifen ihn beim Kochen nur wenig an. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt ihn dagegen leicht unter Abscheidung von schwefelsaurem Baryt.

Das krystallisirte Salz enthält 4 Aequivalente Wasser, die es selbst bei 150° C. nicht vollständig verliert. Beim Glühen entweicht das Wasser unter Aufblähen.

1) 0,395 Grm. lufttrockne Krystalle verloren beim Glühen 0,0425 Grm. Wasser.

2) 0,7035 Grm. krystallisirtes Salz gaben 0,498 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,474 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia.

	Berechnet.		Gefunden. I.	Gefunden. II.
2 BaO	144	43,19		43,25
$2 PO_5$	135	46,01		46,51
4 HO	36	10,80	10,76	
	333	100,00.		

Digitized by Google

Das krystallisirte Salz unterscheidet sich nicht im Geringsten in seiner procentischen Zusammensetzung vom krystallisirten trimetaphosphorsauren Baryt, der auf seine rationelle Formel 6 Aequivalente Wasser enthält. Der dimetaphosphorsaure Baryt ist in Wasser etwas weniger löslich als das trimetaphosphorsaure Salz. Um es über jeden Zweifel zu erheben, dafs die beiden Salze nicht identisch und dafs bei der Darstellung des einen oder andern nicht etwa eine Alteration der Säure stattgefunden, habe ich aus denselben wiederum die entsprechenden Natronsalze dargestellt und der Analyse unterworfen. Die Umsetzung der Barytsalze geschah ohne grofse Schwierigkeit durch Digestion derselben im fein gepulverten Zustand mit einer Lösung von kohlensaurem Natron. Die erhaltenen Salze besafsen beziehungsweise die Form und Zusammensetzung des dimetaphosphorsauren und trimetaphosphorsauren Natrons. Ersteres zeigte einen Wassergehalt von 15,32 Proc.; die Formel $2NaO, 2PO_5 + 4HO$ verlangt 14,88 Proc. Letzteres verlor beim Glühen 25,40 Proc., entsprechend der Formel $3NaO, 3PO_5 + 12HO$, wonach sich 25,90 Proc. Wasser berechnen.

Das beim Glühen des dimetaphosphorsauren Baryts zurückbleibende wasserfreie Salz erleidet durch die höchste Temperatur, die sich mit einer Berzelius'schen Lampe erreichen läfst, nicht die geringste Schmelzung. Die geglühte Masse ist in Wasser vollkommen unlöslich; von Säuren wird sie kaum angegriffen. Dieselbe ist kein dimetaphosphorsaurer Baryt mehr. Es war mir nicht möglich zu bestimmen, in welcher Modification die Phosphorsäure in ihr enthalten sey. Das geglühte Salz erleidet durch Digeriren mit kohlensaurem Natron keine Umsetzung.

Dimetaphosphorsaurer Kalk.

Derselbe wird gewonnen durch Vermischen einer Lösung von dimetaphosphorsaurem Natron oder Kali mit einem Ueberschufs von Chlorcalcium. Das Salz scheidet sich sogleich als krystallinischer Niederschlag aus. Dimetaphos-

Digitized by Google

phorsaures Ammoniumoxyd liefert ein Product, das stets groſse Mengen von Ammoniumoxyd in Form von Doppelsalz enthält.

Der dimetaphosphorsaure Kalk ist unlöslich in Wasser und wird selbst von concentrirter Salpetersäure und Salzsäure nicht merklich angegriffen. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt ihn in der Wärme.

Der dimetaphosphorsaure Kalk enthält wie das Barytsalz 4 Aequivalente Wasser, die er bei 100° C. nicht fahren läſst und erst beim Glühen vollständig verliert.

0,257 Grm. lufttrocknes Salz verloren beim Glühen 0,040 Grm. Wasser.

	Berechnet.		Gefunden.
2 CaO	56	23,73	
$2 PO_5$	144	61,01	
4 HO	36	15,26	15,68
	236	100,00.	

Der beim Glühen des Salzes zurückbleibende metaphosphorsaure Kalk besitzt dieselben physikalischen Eigenschaften wie die entsprechende Barytverbindung.

Dimetaphosphorsaures Kupferoxyd.

Das im Eingange beschriebene wasserfreie dimetaphosphorsaure Kupferoxyd ist in Wasser vollkommen unlöslich. Diesem gegenüber ist das Verhalten der *löslichen* dimetaphosphorsauren Salze gegen Kupferoxydsalze sehr auffallend. Setzt man zu einer concentrirten Lösung von dimetaphosphorsaurem Natron schwefelsaures Kupferoxyd, so bleibt die Mischung vollkommen klar und es scheidet sich selbst nach tagelangem Stehen keine Spur des unlöslichen dimetaphosphorsauren Kupferoxyds ab. Dagegen auf bloſsen Zusatz von Weingeist, so wie beim Abdunsten der Lösung an der Luft, setzt sich dieses Salz in Gestalt eines hellblauen Pulvers ab, das einmal gebildet, nachher vollkommen unlöslich in der Mischung ist.

Nimmt man statt des schwefelsauren Salzes Kupferchlorid, so ist das Verhalten ein anderes. Das Kupferchlorid setzt

Digitized by Google

setzt sich bedeutend leichter mit dem dimetaphosphorsaurem Natron um. Ist die Mischung beider Salze ziemlich concentrirt, so beginnt nach einigem Stehen die Ausscheidung des Kupferoxydsalzes in deutlichen rundlichen Kryställchen, die sich auſserordentlich fest an die Wände des Gefäſses setzen. Bei verdünnten Mischungen bewirkt ein geringer Zusatz von Weingeist bald die Krystallisation.

Das auf diese Weise gewonnene krystallisirte dimetaphosphorsaure Kupferoxyd enthält 8 Aequivalente Krystallwasser, die es bei 100° C. nicht verliert. Es ist wie das wasserfreie Salz in Wasser vollkommen unlöslich.

Das Salz ist stets durch etwas Kupferchlorid verunreinigt, das sich durch Behandeln mit Wasser nicht entfernen läſst. Diese Verunreinigung erklärt den Ueberschuſs des Glühverlusts bei der Bestimmung des Wassergehalts. Beim Glühen für sich verliert das Salz mit dem entweichenden Wasser nicht unbedeutende Mengen Phosphorsäure. Ich habe diesen Verlust durch Zusatz von einer gewogenen Menge pyrophosphorsauren Natrons vermieden.

1) 0,462 Grm. lufttrockene Krystalle gaben beim Glühen 0,1175 Wasser.

2) 0,5685 Grm. gaben 0,145 Grm. Wasser.

	Berechnet:		Gefunden: I.	II.
2 CuO	79,4	26,88	—	—
$2PO_5$	144	48,75	—	—
8 HO	72	24,37	25,43	25,49
	295,4	100,00.		

Dimetaphosphorsaures Manganoxydul.

Dasselbe bildet sich in ähnlicher Weise, wie das Kupferoxydsalz. Am besten nimmt man zur Darstellung ziemlich concentrirte Lösungen von dimetaphosphorsaurem Ammoniumoxyd und Manganchlorür bei Ueberschuſs des letzteren.

Das Salz ist von röthlich weiſser Farbe und besitzt im Uebrigen dieselben physikalischen Eigenschaften wie das

Digitized by Google

Kupferoxydsalz, mit dem es ohne Zweifel isomorph ist. Es krystallisirt wie dieses mit 8 Aequivalenten Wasser, die es bei 100° C. nicht fahren läſst.

Bei der Analyse geschah die Trennung der Phosphorsäure vom Manganoxydul durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron. Die Zersetzung ist vollständig; es bildet sich gewöhnlich phosphorsaures Natron und das Manganoxydul oxydirt sich zu Manganoxyduloxyd. Letzteres ist nach dem Auswaschen des phosphorsauren Natrons beträchtlich durch einen Gehalt von Natron verunreinigt und muſs zur Bestimmung vorher wieder in Säuren gelöst und durch kohlensaures Natron gefällt werden.

0,5035 Grm lufttrockne Krystalle verloren beim Glühen mit pyrophosphorsaurem Natron 0,131 Grm. Wasser und gaben 0,134 Grm. Manganoxyduloxyd.

	Berechnet:		Gefunden:
2MnO	71	24,74	24,75
$2PO_5$	144	50,17	—
8HO	72	25,09	26,01
	287	100,00.	

Das Salz verliert beim Glühen sein Krystallwasser, ohne daſs die Säure in eine andere Modification übergeht. Den Beleg hierfür giebt die Beschreibung des wasserfreien dimetaphosphorsauren Manganoxyduls.

Dimetaphosphorsaures Zinkoxyd.

Die Darstellung ist dieselbe wie beim Kupferoxyd- und Manganoxydulsalz. Das Salz krystallisirt am besten aus einer Mischung von dimetaphosphorsaurem Ammoniumoxyd und Zinkchlorid im Ueberschuſs.

Das dimetaphosphorsaure Zinkoxyd bildet kleine farblose durchsichtige Krystalle von der Form der beiden vorhergehenden Salze. Es ist wie diese in Wasser unlöslich und wird von Säuren nur schwierig beim Kochen zersetzt.

Die Krystalle enthalten 8 Aequivalente Wasser, die erst bei anfangender Glühhitze vollständig entweichen. Die Tren-

Digitized by Google

nung der Phosphorsäure vom Zinkoxyd geschah auf dieselbe Weise wie die Trennung des Manganoxyduls von derselben.

1) 0,333 Grm. lufttrocknes Salz verloren beim Glühen mit pyrophosphorsaurem Natron 0,0825 Grm. Wasser.

2) 0,391 Grm. verloren 0,098 Grm. Wasser.

3) 0,319 Grm. gaben 0,240 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia.

	Berechnet:		Gefunden:		
			I.	II.	III.
2ZnO	81	27,27	—	—	—
$2PO_5$	144	48,48	—	—	48,28
8HO	72	24,25	24,77	25,06	—
	297	100,00.			

Das Salz ist in heftiger Rothglühhitze unschmelzbar und erleidet in derselben keine Veränderung der Modification. (Siehe in Folgendem wasserfreies dimetaphosphorsaures Zinkoxyd.)

Dimetaphosphorsaure Magnesia.

Zur Darstellung derselben versetzt man eine concentrirte Lösung von dimetaphosphorsaurem Ammoniumoxyd mit einem Ueberschuſs von Chlormagnesium. Das Magnesiasalz setzt sich nach einigem Stehen aus der Mischung in Krystallkrusten an die Wandungen des Gefäſses ab. Ein geringer Zusatz von Weingeist beschleunigt die Krystallisation sehr. Setzt man soviel Weingeist zu, daſs eine augenblickliche Fällung des Salzes erfolgt, so scheidet sich dasselbe in Form eines Syrups aus, der erst nach längerem Stehen erstarrt.

Das Salz ist unlöslich in Wasser, durch Säuren etwas leichter zersetzbar, als die vorhergehenden Salze.

Die Bestimmung des Wassergehalts lieferte keine genauen Resultate. Das Salz verliert beim Glühen für sich Phosphorsäure.

1) 0,4135 Grm. lufttrocknes Salz verloren beim Glühen mit pyrophosphorsaurem Natron 0,1305 Grm. Wasser.

Digitized by Google

2) 0,317 Grm. verloren 0,101 Grm. Wasser und gaben 0,1325 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia.

	Berechnet:		Gefunden:	
2 MgO	40	15,09	—	14,96
$2PO_5$	144	54,34	—	—
9 HO	81	30,57	30,57	31,86
	265	100,00.		

Die nebenberechnete Formel $2MgO . 2PO_5 + 9HO$ hat für die erhaltenen Zahlen die meiste Wahrscheinlichkeit. Die Formel $2MgO . 2PO_5 + 10HO$ verlangt 32,85 Proc. Wasser und würde voraussetzen, daſs die Analyse über 1 Proc. Wasser zu wenig ergeben habe.

Im Wasserbade verliert das Salz sein Wasser zum Theil. Die Erhitzung in demselben liefert indeſs ein wenig constantes Gewicht. 0,397 Grm. bei 100° getrocknetes Salz gaben beim Glühen 0,1135 Grm. Wasser, entsprechend 28,59 Proc. Die Formel $2MgO . 2PO_5 + 8HO$ verlangt 28,12 Proc. Wasser.

Das Salz schmilzt in der heftigsten Rothglühhitze nicht. Ob es durch Einwirkung einer höheren Temperatur eine Aenderung der Modification erleide, habe ich nicht ermitteln können. Das geglühte Salz erleidet weder durch Behandlung mit den Lösungen von kohlensauren Alkalien noch mit gewöhnlich phosphorsauren Salzen eine Umsetzung, die es möglich machte, die Natur der in demselben enthaltenen Säure zu studiren.

(Schluſs im nächsten Heft.)

Digitized by Google

VII. *Experimental-Untersuchungen über Endosmose; von Ph. Jolly in Heidelberg.*

(Auszug aus einer in Henle und Pfeufer's Zeitschrift für rationelle Medicin veröffentlichten und vom Hrn. Verf. übersandten Abhandl.)

Nachdem in einer geschichtlichen Einleitung, welche der Entdeckung der Endosmose durch N. W. Fischer [1]) und Dutrochet [2]), so wie deren weiteren Verfolgung durch Magnus [3]), Poisson [4]), Jerichau [5]), Brücke [6]) und Vierordt [7]) gedenkt, näher auseinandergesetzt worden, daſs durch das Dutrochet'sche Endosmometer weder der Durchgang der einzelnen Stoffe durch eine zwei Flüssigkeiten trennende Membran, noch auch nur das Verhältniſs der Differenzen der stattfindenden Strömungen gemessen wird, geht der Verfasser zu der von ihm gewählten Messungsmethode über.

Dieselbe vereinfacht zunächst die Versuche insofern, als auf der einen Seite der Membran die Flüssigkeit in einem gleichförmigen Zustand erhalten wird; dieſs geschieht mit groſser Annäherung entweder dadurch, daſs man auſserhalb einige Kubikfuſs Flüssigkeit anwendet, während die mit der Blase geschlossene Röhre nur einige Gramm einer Lösung enthält, oder vollständiger und bequemer dadurch, daſs man die Flüssigkeit auſserhalb oft erneut. Letzteres Verfahren wurde vom Verfasser bei allen seinen Versuchen eingehalten. In dem äuſseren Gefäſse hatte er destillirtes Wasser, welches er häufig erneute, während die Röhre die Lösung

1) Abhandl. d. Berliner Akad. v. 1814 u. 15., Gilbert's Ann. Bd. 72. S. 300.

2) *Ann. de chim. et de phys. T. XXXV.* (Pogg. Ann. Bd. 11. S. 138.)

3) Poggendorff's Ann. Bd. 10. S. 153.

4) *Ann. de chim. et de phys. T. XXXV.* (Pogg. Ann. Bd. 11. S. 134.)

5) Poggend. Ann. Bd. 34. S. 613.

6) Ibid. Bd. 58. S. 77.

7) Archiv von Roser u. Wunderlich 1846, Heft 4. u. 1847 Heft 7. (Auch Pogg. Ann. Bd. 73. S. 519.)

Digitized by Google

des Stoffes enthielt, dessen Diffusion zu Wasser bestimmt werden sollte.

Die nach verschiedenen Zeiten eingetretenen Aenderungen wurden durch Abwägen der Röhre bestimmt, also durch das Gewicht und nicht nach dem Volumen. Dieſs gewährt einen doppelten Vortheil; die Waage ist eins der feinsten Meſswerkzeuge, die unvermeidlichen Beobachtungsfehler sind bei ihr kleiner als bei Volumens-Bestimmungen; zum Andern fallen alle die Schwierigkeiten weg, die durch Ausbeugen und Anschwellen der Blase einer genaueren Volumsbestimmung sich entgegensetzen.

Die Abwägungen und Erneuerungen des destillirten Wassers setzte man so lange fort, bis keine anderen Gewichtsänderungen mehr eintraten als solche, die von der Verdunstung herrührten. Der Einfluſs der Verdunstung wurde durch Abwägungen einer zum Theil mit Wasser gefüllten Controlröhre bestimmt. Am Schlusse jeder Versuchsreihe war, wie voraussichtlich, nur destillirtes Wasser im Innern der Röhre; der gelöste Stoff war durch Diffusion mit dem stets erneuten, destillirten Wasser gänzlich entfernt. Die an die Stelle des entfernten Stoffs eingetretenen Wassermengen waren im Allgemeinen sehr verschieden.

Da eine Diffusion durch unorganische Zwischenwände eben sowohl erfolgt, wie durch thierische Membranen, so sollte man meinen, es müſsten Thonplatten oder Aehnliches weit genauere oder vergleichbarere Resultate geben, als die so leicht veränderlichen thierischen Membranen. Allein mit dem Gebrauche unorganischer Zwischenwände tritt eine Schwierigkeit anderer Art entgegen. Sind die Thonplatten dick, so erfolgt die Diffusion äuſserst langsam; sie tritt beinahe zurück gegen die Verdunstung, und ist nach 6 bis 8 Wochen noch nicht vollendet. Sind die Thonplatten dünn, so erfolgt die Diffusion zwar in kürzerer Zeit, aber dünne Platten sind nie ganz gleichförmig und ihre Poren sind an einzelnen Stellen von solcher Gröſse, daſs ein geringer hydrostatischer Druck das Wasser mechanisch durchtreibt, wodurch dann die endosmotischen Erscheinungen ganz

Digitized by Google

verdeckt werden. Aehnliches bemerkte der Verfasser bei einigen organischen Substanzen, wie Holz und Leder, die zwar minder veränderlich als Schweins- und Rindsblase sind, sich aber wegen des erwähnten Nachtheils nicht gebrauchen lassen. Er kam daher nach zahlreichen Versuchen auf den Gebrauch thierischer Blasen zurück, und zwar bediente er sich, mit Ausnahme weniger Fälle, nur der Schweinsblase, die eine gröſsere Zahl von Versuchen aushält als Kalbsblase, und bei ihrer geringen Dicke rascher wirkt als Rindsblase.

Durch Zufall lernte der Verfasser ein Verfahren kennen, nach welchem thierische Membranen weit länger der Fäulniſs widerstehen und eine für Diffusionsversuche sehr erwünschte gröſsere Gleichförmigkeit erlangen. Seit beiläufig 8 Jahren benutzte er nämlich in seinen Vorlesungen eine mit Blase verschlossene, theilweis mit Weingeist gefüllte Röhre, die in Wasser gestellt wurde, um so eine Erscheinung der Endosmose qualitativ zu zeigen. In dieser ganzen Zeit wurde die Blase nicht erneut; es war dieſs nicht nöthig, denn die Endosmose blieb immer gleich gut wahrnehmbar. Als er vor einem Jahr die messenden Versuche aufnahm, stellte er mehrere Röhren, wie die früher gebrauchten, her. Die relativ frischeren Blasen hatten schon nach 14 Tagen einen fauligen Geruch, während bei der älteren Blase erst nach 6 Wochen ununterbrochenen Gebrauchs ein Gleiches zu bemerken war. Da er dieſs der Wirkung des Weingeistes zuschrieb, den er früher so häufig bei dem gleichen Instrumente benutzt hatte, so lieſs er von nun an die Röhren, die frisch mit Blase versehen waren, mit Weingeist gefüllt, einige Tage in Wasser stehen, bevor sie zu weiteren Versuchen angewendet wurden. Der Erfolg war auch in sofern der Erwartung entsprechend, als die mit Weingeist behandelten Blasen, selbst in den Sommermonaten bei einer Lufttemperatur von 19° R. in ununterbrochenem Gebrauch, durch 8 bis 10 Tage der Fäulniſs widerstanden.

Das Aufbinden der Blase auf die Röhre verlangt einige

Digitized by Google

Sorgfalt. Folgendes Verfahren führte schnell und sicher zum Ziel. Die Blase wurde in kaltem Wasser aufgeweicht, und in diesem Zustande über das eine offene Ende der Röhre mit einer Schnur fest gebunden. Nach ungefähr 24 Stunden ist die Blase vollkommen ausgetrocknet; man kann die Schnur wieder wegnehmen, die Blase zeigt sich fest an die Röhre geleimt. In diesem trocknen Zustande bindet der Verfasser dann von neuem die Blase mit stark gezwirntem leinenem Faden an die Röhre. Zehn bis zwölf Umschlingungen dicht neben einander geben einen genügend festen Vorschuſs. Kommt der Apparat in Wasser so quillt der stark gezwirnte Faden auf und schlieſst die Blase nur um so fester an die Röhre an.

Die angewandten Röhren sind gewöhnliche cylindrische Glasröhren von ungefähr 15 Centm. Länge und 2 bis 3 Ctm. Durchmesser. Das Aufbinden der Blase ist an denselben leichter auszuführen als an solchen, die unten trichterförmig erweitert oder gar mit einem umgebogenen Rand versehen sind.

Das so vorbereitete Instrument muſs, nachdem es in der früher erwähnten Art mit Weingeist behandelt worden ist, einer Probe unterworfen werden, deren Zweck dahin geht, zu erkennen, ob nicht Wasser bei einem hydrostatischen Druck von 1 bis 2 Zollen an einzelnen Stellen der Blase oder gar an dem aufgebundenen Rand mechanisch durchgepreſst werde. Der Verfasser hing also die leere Röhre in Wasser so auf, daſs das mit Blase verschlossene Ende ungefähr 2 Zoll unter dem Niveau des Wassers stand. Wenn nach 24 Stunden auf der inneren Seite der Membran kleine Wassertröpfchen zu bemerken waren, so hielt er die Blase für unbrauchbar zu messenden Versuchen; er erneute daher dieselben so lange, bis er Stücke fand, die den bezeichneten Fehler nicht hatten. Es tritt indeſs dieser Fehler nicht häufig ein, und hat man ein Stückchen einer Blase als brauchbar zu den Versuchen erkannt, so wird man meist jedes andere Stückchen derselben Blase ebenfalls brauchbar finden.

Digitized by Google

Wägt man die mit Blase geschlossene Röhre leer und trocken ab, so tritt begreiflich durch Eintauchen in Wasser eine Gewichtszunahme ein, die indeſs nach einer oder zwei Stunden, je nach der Temperatur des Wassers, ihr Maximum erreicht. Die Blase und die zum Aufbinden angewendete Schnur imbibiren nämlich Wasser. Man wog daher in diesem feuchten Zustand die Röhre zum zweiten Male ab, um die durch Imbibition zurückgehaltene Wassermenge kennen zu lernen.

Nach allen diesen Vorbereitungen brachte der Verfasser die Stoffe oder die Lösungen der Stoffe, deren Diffusion mit Wasser gemessen werden sollte, in abgewägten Mengen in die Röhre.

Folgende Beispiele werden die Anwendung der Methode näher erläutern.

Versuch mit trocknem Kochsalz.

Gewicht der Röhre, leer und feucht [1])	37,81 Grm.
Gewicht des trocknen Kochsalzes	2,4
Totalgewicht	40,21
11. Jan. 1847. Abwägung 4^h Nachmittags	40,21
15. Jan. do. Letzte Abwägung 11^h Vormitt.	48,12
Verdunstung vom 11. bis 15. Jan.	0,05
Totalgewicht	48,17

Das Gewicht des durch Diffusion eingetretenen Wassers ist daher 48,17 — 37,81 = 10,36. Es sind also 2,4 Grm. Kochsalz ersetzt durch 10,36 Grm. Wasser, oder 1 Grm. Kochsalz durch 4,316 Grm. Wasser.

Versuch mit Kochsalzlösung.

Gewicht der Röhre, leer und feucht	37,81
Gewicht des trocknen Kochsalzes	2,0
Gew. des zur Lösung angewendeten Wassers	6,2
Totalgewicht	46,01
16. Jan. Abwägung 11^h Morgens	46,01
22. Jan. Letzte Abwägung 4^h Nachmittags	43,1
Verdunstung vom 16. bis 22. Jan.	0,07
Totalgewicht	53,17

1) Blase und Schnur mit Wasser imbibirt.

Digitized by Google

Das Gewicht des durch Diffusion eingetretenen Wassers ist daher 53,17 — 44,01 = 9,16. Es sind also 2 Grm. Kochsalz, die in 6,2 Grm. Wasser gelöst waren, ersetzt worden durch 9,16 Grm. Wasser oder 1 Grm. Kochsalz durch 4,58 Grm. Wasser.

Durch eine ausgedehnte Reihe solcher, späterhin auch unter Aufzeichnung der Temperatur angestellter Versuche mit verschiedenen Stoffen, gelangte der Verfasser zu dem Resultat, daſs für die durch die Blase gegangene Menge des Stoffs immer ein von dessen Natur abhängiges bestimmtes Multiplum von Wasser wieder eintrete. Dieses Multiplum nennt er das *endosmotische Aequivalent* des Stoffes.

Folgendes sind die beobachteten Werthe dieser Aequivalente für die untersuchten Stoffe.

No. des Membran.	Gewicht des Stoffs zu Anfang des Versuchs.	Gewicht des zur Lösung dienenden Wassers.	Endosmotische Aequivalente nach den Versuchen.	Mittlere Temperaturen.
		Kochsalz.		
1	2,4	0	4,316	Nicht beobacht.
1	2,0	6,2	4,58	„ „
2	2,4	0	3,991	„ „
2	4,8	0	3,820	„ „
10	0,741	4,352	4,352	— 0°,34 R.
11	1,139	4,092	4,092	+ 0 ,52
		Glaubersalz.		
5	0,2816	4,0414	12,44	+ 9° R.
7	0,4066	34,1924	12,023	+ 5°
7	1,152	0	11,033	+ 0°,24
6	0,344	4,942	11,066	+ 0°,45
1	0,3816	0,4804	11,581	+ 3°,58
		Schwefelsaures Kali.		
1	2,0	0	11,42	Nicht beobacht.
2	1,0	10,08	12,65	„ „
4	1,214	0	12,76	+ 2°,42
		Schwefelsaure Bittererde.		
5	1,067	1,121	11,503	— 0°,4
6	1,067	5,354	11,802	+ 1 ,22
		Schwefelsaures Kupferoxyd.		
6	1,728	0,972	9,564	Nicht beobacht.

Digitized by Google

No. des Membram	Gewicht des Stoffs zu Anfang des Versuchs.	Gewicht des zur Lösung dienenden Wassers.	Endosmotische Aequivalente nach den Versuchen.	Mittlere Temperaturen.
		Saures schwefelsaures Kali.		
9	2,0	0	2,345	Nicht beobacht.
		Schwefelsäure-Hydrat.		
3	1,248	3,952	0,391	+ 18°,0
5	1,315	4,165	0,308	+ 18 ,0
		Kali-Hydrat.		
7	0,031	5,869	200,09	Nicht beobacht.
1	0,028	9,553	231,4	— 1°,17
		Alkohol.		
6	2,840	0,710	4,140	+ 17°
8	0,707	0,177	4,132	+ 0 ,2
4	3,755	0,789	4,336	+ 2 ,5
		Zucker.		
6	0,730	3,137	7,250	+ 1°,5
7	0,308	0	7,064	+ 3
		Gummi.		
5	0,565	3,102	11,79?	Nicht beobacht.

Der Verfasser geht nun in eine nähere Betrachtung der endosmotischen Vorgänge ein, wobei er zuvörderst annimmt, daſs die Menge der durch eine Membran in einer bestimmten Zeit übertretenden Stoffe wesentlich abhänge: 1) von der Gröſse des wirkenden Membranstücks; 2) von der Dichtigkeit der Lösung; 3) von der Anziehung der Membran gegen die getrennten Stoffe und 4) von der Anziehung der getrennten Stoffe gegen einander.

In Betreff der beiden ersten Elemente hält er es für das Wahrscheinlichste, das jene Menge ihnen geradezu proportional sey, aber die beiden letzten sieht er sich, wegen unserer völligen Unkenntniſs derselben, genöthigt, als eine unbekannte Gröſse, als einen Coëfficienten in der Rechnung aufzuführen, der einstweilen nicht direct bestimmbar ist, sich aber ändert je nach den Stoffen und je nach den Zwischenwänden, die in den Diffusionsversuchen angewandt werden.

Der Verfasser bezeichnet durch α die Menge des Stoffs, welcher in der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit der Membran bei der Dichtigkeitseinheit der Lösung zu dem destillirten Wasser übergeht. Als Dichtigkeitseinheit der Lösung nimmt er an: die Gewichtseinheit des Stoffs gelöst in dem gleichen Gewicht Wasser, und bezeichnet daher die Dichtigkeit der Lösung durch den Quotienten aus dem Gewicht des Wassers in das Gewicht des gelösten Stoffs. Hiernach ist die durch eine Fläche gehende Menge des Stoffs $= \alpha f$; für eine Dichtigkeit δ wird sie $= \alpha f \delta$ und für eine Zeit $t = \alpha f \delta t$.

Hierbei wird aber vorausgesetzt, daſs die Dichtigkeit während der ganzen Dauer des Versuchs ungeändert bleibe. Dieſs ist aber nicht der Fall; sie ändert sich in jedem Augenblick aus zwei Ursachen: es tritt Wasser ein, und geht zugleich ein Theil des Stoffs zu dem Wasser über, jedoch in einer nach den aufgefundenen Aequivalenten bestimmbaren Weise. Bezeichnet man durch a die anfängliche Menge des Stoffs und durch n die Menge des Wassers, in der er gelöst ist, so ist beim Beginn des Versuchs die Dichtigkeit der Lösung $= \frac{a}{n}$. Ist nach einer Zeit eine Menge x des Stoffs durch die Membran getreten, so ist in derselben Zeit βx Wasser eingedrungen, wo β das Aequivalent des betreffenden Stoffs bezeichnet. Es ist also im Innern der Röhre noch vorhanden ein Gewicht $a - x$ des ursprünglich angewandten Stoffs und dieses ist gelöst in $n + \beta x$ Wasser. Die Dichtigkeit der Lösung ist daher nach einer Zeit $t = \frac{a-x}{a+\beta x}$. Diese Dichtigkeit bleibt für ein Differential der Zeit ungeändert; für eben diese Zeit ist aber dx die eintretende Stoffmenge; man hat also

$$dx = \alpha f \frac{a-x}{n+\beta x} \, . \, dt.$$

Durch Integration dieser Gleichung innerhalb der Gränzen $x = o$ und $x = a$, erhält man

$$t\alpha f = (n + a\beta) \text{ lg. } nat \left(\frac{a}{a - a_1}\right) - \beta a_1$$

Durch diese Gleichung kann die Zeit t eines Versuchs

Digitized by Google

durch Rechnung bestimmt werden, welche erforderlich ist, damit eine Menge a_1 eines Stoffs durch Diffusion zum Wasser übertrete. Sie kann indeſs, da a seiner Gröſse nach nicht bekannt ist, nicht zu einer absoluten, sondern nur zu einer relativen Zeitbestimmung anwendbar seyn. Nur dieses ist aber nöthig, um sie an einer Versuchsreihe, die mit einem und demselben Stoffe angestellt wird, zu prüfen.

Wie dieſs geschehen könne, mag die Berechnung des folgenden Versuches zeigen:

Gewicht der Röhre, leer und feucht	33,4460 Grm.
Gewicht des wasserfreien Glaubersalzes	0,2816
Gewicht des Krystallwassers	0,3584
Gew. des zur Lösung angewandten Wassers	3,683
Totalgewicht	37,769
Abwägung 17. Nov. N. M. $3^h45'$	37,769
„ 18. Nov. V. M. 8^h	39,329 [1]
„ 18. Nov. N. M. $3^h30'$	39,700
„ 19. Nov. V. M. $8^h15'$	40,166
„ 20. Nov. V. M. $8^h30'$	40,531
„ 21. Nov. V. M. 9^h	40,738
„ 22. Nov. V. M. 8^h	40,850
Letzte Abwägung 24 Nov.	40,992

Hieraus ergiebt sich das endosmotische Element des Glaubersalzes zu

$$\frac{40,992-37,4874}{0,2816}=12,44.$$

Bezeichnet man die Gewichtszunahmen, die in den oben notirten Zeiten eingetreten waren, der Reihe nach mit $p_1, p_2, p_3 \ldots$ und die entsprechenden Zeitintervalle mit $t_1, t_2, t_3 \ldots$ so hat man:

$$\begin{array}{llll} p_1=1,560 & \text{nach} & t_1= 16,25 & \text{Stunden} \\ p_2=1,931 & „ & t_2= 23,75 & „ \\ p_3=2,397 & „ & t_3= 40,50 & „ \\ p_4=2,762 & „ & t_4= 64,75 & „ \\ p_5=2,969 & „ & t_5= 89,25 & „ \\ p_6=3,081 & „ & t_6= 112,25 & „ \end{array}$$

1) Diese und alle folgenden Zahlen sind schon wegen der Verdunstung berichtigt.

Digitized by Google

Aus p_1, p_2, p_3 ... berechnen sich zunächst die entsprechenden Salzmengen a_1, a_2, a_3 . . ., die in den gleichen Zeiten durch Diffusion zu dem Wasser übergehen. Da eine Salzmenge a_1, nach dem gefundenen Aequivalent 12,44 durch 12,44 . a_1 Wasser ersetzt wird, und da die Gewichtszunahme gleich dem Gewicht des eingetretenen Wassers weniger dem Gewicht des ausgetretenen Salzes ist, so hat man $p_1 = 1244 . a_1 - a_1$. Es ist also:

$$a_1 = \frac{p_1}{12,44}; \text{ ebenso } a_2 = \frac{p_2}{12,44} \text{ u. s. w.}$$

Nun war $a = 0,2816$, $p = 12,44$ und $n = 4,0414$. Dadurch erhält man:

$$t_1\ \alpha f = 3,299 \qquad t_4\ \alpha f = 11,697$$
$$t_2\ \alpha f = 4,803 \qquad t_5\ \alpha f = 15,997$$
$$t_3\ af = 7,678 \qquad t_6\ \alpha f = 20,310.$$

Sind die für die Gleichung gemachten Voraussetzungen richtig, so müssen die Verhältnisse der berechneten Zeiten gleich denen der beobachteten seyn. Es ist:

	Berechnet.		Gefunden.
$t_1 : t_2 =$	3,299 : 4,803	=	16,25 : 23,75
	1 : 1,456	=	1 : 1,461
$t_1 : t_3 =$	3,299 : 7,678	=	16,25 : 40,5
	1 : 2,327	=	1 : 2,492
$t_1 : t_4 =$	3,299 : 11,695	=	16,25 : 64,75
	1 : 3,545	=	1 : 3,984
$t_1 : t_5 =$	3,299 : 15,997	=	16,25 : 89,25
	1 : 4,849	=	1 : 5,492
$t_1 : t_6 =$	3,299 : 20,310	=	16,25 : 112,25
	1 : 6,156	=	1 : 6,907.

Hier sind alle Zeitverhältnisse mit dem ersten von 16,25 Stunden verglichen. Nach Anstellung des Versuchs war die Erneuerung des äuſseren Wassers zum ersten Male nach 16,25 Stunden erfolgt; gerade während dieser Zeit war der Uebergang des Salzes zum Wasser am stärksten, das äuſsere Wasser war also bald eine freilich sehr verdünnte Lösung von Glaubersalz geworden. Ohne diesen Umstand

Digitized by Google

wäre in derselben Zeit offenbar eine gröſsere Salzmenge übergetreten; man hätte daher für p_1 und folglich auch für t_1 einen gröſseren Werth gefunden. Dieser Uebelstand wird mit dem Fortgang des Versuchs geringer, weil die Lösung an Dichtigkeit und daher die Geschwindigkeit in der Diffusion abnimmt. Es läſst sich daher erwarten, daſs eine bessere Uebereinstimmung sich zeigen werde, wenn die unmittelbar auf einander folgenden Zeiten verglichen werden. Hiernach erhält man:

durch Rechnung:	durch Beobachtung:
$t_1 : t_2 = 1 : 1{,}456$	$t_1 : t_2 = 1 : 1{,}461$
$t_2 : t_3 = 1 : 1{,}598$	$t_2 : t_3 = 1 : 1{,}705$
$t_3 : t_4 = 1 : 1{,}523$	$t_3 : t_4 = 1 : 1{,}598$
$t_4 : t_5 = 1 : 1{,}367$	$t_4 : t_5 = 1 : 1{,}396$
$t_5 : t_6 = 1 : 1{,}269$	$t_5 : t_6 = 1 : 1{,}256$.

Diese Zahlen weichen meist erst in der zweiten Decimale ab und enthalten somit eine vortreffliche Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung.

In ähnlicher Weise hat der Verfasser noch 20 eigends deshalb angestellte Versuche berechnet, ohne, mit Ausnahme ganz weniger Anomalien, gröſsere Abweichungen als die schon bezeichneten zu finden. Er hält es demnach für eine ausgemachte Sache, daſs

1) die endosmotischen Aequivalente in dem Sinne, wie sie aufgestellt wurden, existiren, und

2) die Menge der in einer Zeiteinheit übertretenden Stoffe, unter sonst gleichen Verhältnissen, der Dichtigkeit der Lösung proportional ist.

Digitized by Google

VIII. *Zur Geschichte der Lehre von der doppelten Strahlenbrechung; von C. Marx in Braunschweig.*

Kaum möchte irgend ein anderer Abschnitt der Naturlehre in geschichtlicher Hinsicht so interessant seyn als der, welcher die Lehre von der doppelten Strahlenbrechung und der Polarisation des Lichtes umfaſst. Seitdem Bartholin die wunderbare Eigenschaft des Doppelspaths erkannt und beschrieben hat, bis auf die neueste Zeit hat fast jeder Schritt in diesem Gebiete neue, unerwartete Entdeckungen herbeigeführt, so daſs selbst die eifrigsten Bearbeiter desselben von dem, was neben ihnen von Andern aufgefunden ward, überboten und überrascht wurden. Noch fehlt eine das Einzelne genau und kritisch darstellende historische Entwickelung, und bis eine solche versucht und ausgeführt, mag auch das Nachstehende als ein kleiner Beitrag dazu gelten.

Vor einiger Zeit theilte Biot der Academie der Wissenschaften zu Paris eine ihm zugekommene Beobachtung von Mitscherlich mit, wonach die zum regulären System gehörenden Krystalle von chlorsaurem Natron, ähnlich wie gewisse Platten von Alaun, im polarisirten Lichte Farben-Erscheinungen zeigen. Es sey dieses also wiederum eine, wenn auch nur scheinbare [1]) Ausnahme von dem schönen

Ge-

1) Die Ursache läge nämlich nicht in dem Vorhandenseyn wirklicher Axen der doppelten Brechung, sondern in dem mehr oder minder sichtbaren blättrigen Gefüge (*dans les plans de clivages, visibles ou invisibles*) solcher Krystalle. Ich glaube sie sey eher durch irgend eine bei ihrer Bildung eingetretene Verschiebung ihrer Theile zu erklären. So fand Brewster, daſs schon ein kleiner Druck Polarisations-Phänomene in Krystallen von Kochsalz und Fluſsspath hervorrief, während solche von Kalkspath, Topas davon nicht afficirt wurden, auch bei der stärksten Gewalt (*I have applied forces so great as to break the shoulders of all the clamps that were employed*, *Philos. Transact.* 1816 *p.* 167), welche er darauf wirken lieſs.

Digitized by Google

Gesetze, welches Dufay entdeckt habe (*la belle loi de Dufay*) daſs die Krystalle des regulären Systems keine doppelte Strahlenbrechung ausüben (*Comptes R.* 16. Nov. 1826 No. 20. p. 910.).

Eine andere Beobachtung von Mitscherlich legte Biot gleichfalls der Academie vor, nämlich, daſs das Doppelsalz aus Weinsäure und Natron-Ammoniak, so wie das aus Traubensäure (*le paratartrate*) und denselben Basen, ganz gleiche Zusammensetzung, gleiche Form, gleiches specifisches Gewicht, gleiche doppelte Strahlenbrechung, also auch gleiche Winkel der optischen Axen besitzen, daſs aber die Auflösung des erstern die Polarisations-Ebene nach rechts ablenkt, während die des andern Doppelsalzes darauf keine Wirkung ausübt. Indem nun Pasteur diese Beobachtung weiter verfolgte, gelangte er zu dem merkwürdigen Resultat, daſs, wenn man die Krystalle des traubensauren Doppelsalzes genau untersucht, man stets finde, daſs ein Theil derselben hemiëdrische Flächen besitzt, welche rechts, ein anderer Theil solche, welche links gewunden sind. Suche man sie einzeln sorgfältig aus, so lenken jene das Licht rechts, diese links ab, beide verbunden aber lassen die Polarisations-Ebene ungeändert. Auch die beiden, aus den zwei Gruppen von Krystallen für sich abgeschiedenen Säuren, obgleich im Uebrigen ganz identisch, zeigten einzeln dasselbe entgegengesetzte Verhalten gegen das Licht, während sie, mit einander verbunden, in Beziehung darauf sich neutralisirten.

Die ausführliche Abhandlung von Pasteur (in den *Ann. de Chim. et de Phys. T. XXIV.* Dec. 1848) verdiente vollständig auch in diesen Annalen mitgetheilt zu werden. Einige Nachträge dazu befinden sich in den *Compt. R. T. XXVIII.* 9. Avr. 1849 No. 15, wo er auch angiebt ähnliche hemiëdrische Krystallbildung am ameisensauren Strontian wahrgenommen zu haben. Gewiſs verdient dieser Gegenstand die gründlichste weitere Verfolgung. So möchte das schwefelsaure Ceroxydul, an welchem ich früher eine ähnliche Bildung beobachtet habe (Schweiger-Seidels Jahrb. 1828. I. 4. S. 482) näher zu untersuchen seyn. Der Apatit von Gotthard, an welchem Haidinger die rechts und links gewundenen Flächen so schön nachgewiesen, ist, meines Wissens, in optischer Hinsicht noch nicht geprüft. Ein groſser Krystall von Ehrenfriedersdorf zeigte mir die farbigen Ringe mit dem schwarzen Kreuze vollständig, ohne Drehungsfarben. Vielleicht findet hier auch eine Neutralisation entgegengesetzter Bildungen statt, wie sie Pasteur an der Traubensäure entdeckt, wie sie Biot schon längst beim Quarze vermuthet (*Traité de Ph. IV.* 524) und wie ich sie beim Amethyst nachgewiesen habe (in der Abhandlung in Schweiger-Seid. Jahrb. 1831 I. I. Hier heiſst es S. 9.: „Wenn die verschiedenartigen Adern oder Schichten so schmal werden, sich so nahe bei einander befinden,

Digitized by Google

Mancher Leser möchte nun wohl verwundert fragen, wann denn diese Entdeckung gemacht und wo sie verzeichnet sey. Es ist indessen diese Annahme oder Behauptung Biot's nicht neu. In dem *Bulletin de la Sociét. philomath.* vom Jahre 1820 p. 79. sprach er sie schon aus und zwar in einem noch ausgedehnteren Sinne. Bei Gelegenheit nämlich wo er bemerkt, daſs der Kanneelstein keine doppelte Brechung zeige, also tessularisch sey, fügt er hinzu, dieses habe längst schon für alle regulären Krystalle Dufay nachgewiesen. Ja Fontenelle habe *dans ses Éloges* angedeutet, daſs er seine Beobachtungen noch viel weiter ausgedehnt habe und diese Ausdehnung begreife unstreitig die Klasse von Krystallen mit zwei Axen der doppelten Brechung, deren Entdeckung man also wohl seinem Scharfsinn zuschreiben dürfe (*Cette extension semble bien clairement concerner les cristaux à deux axes, dont l'existence parait ainsi n'avoir pas echappé à la sagacité du Dufay*).

Da ich gerade damals mit der Aufsuchung der Materialien für eine Geschichte der Krystallkunde beschäftigt war, so suchte ich mich über diesen historisch nicht uninteressanten Punkt näher zu unterrichten und fand die betreffende Stelle in der *Histoire de l' Acad. des Sciences* für 1739, in der Denkrede auf Dufay (die unstreitig von Fontenelle ist, obgleich dieses weder an dem Orte selbst, noch in der Sammlung seiner Schriften angegeben ist). Hier wird gesagt, seine letzte, fast ganz vollendete Arbeit sey die über den Bergkrystall und den Isländischen Spath gewesen. Durch genaue Versuche und Messungen sey er zu allgemeinen Resultaten gekommen. So habe er z. B. entdeckt, daſs alle durchsichtigen Steine, deren Winkel rechte sind, nur eine einzige Brechung haben, und daſs alle die, deren Winkel nicht rechte sind, eine doppelte besitzen, deren Maaſs von der Neigung ihrer Winkel abhänge. (*Il*

daſs sie fast in Eins verschmelzen, so heben sie ihre gegenseitige Wirkung auf, neutralisiren einander, und dann tritt an solchen Stellen der Fall ein, wie bei den andern einaxigen Krystallen, indem hier die ursprüngliche Polarisation nicht gestört wird.")

étoit arrivé par un grand nombre d'expériences à une mesure juste et à de faits généraux, que du moins pouvoient tenir lieu de principes, en attendant la prémiere cause Physique, encore plus générale. Il avoit découvert, par exemple, que toutes les pierres transparentes, dont les angles sont droits, n'ont qu'une seule réfraction, et que toutes celles, dont les angles ne sont pas droits, en ont une double, dont la mesure dépend de l'inclinaison de leur angles). Es mag nun jedem Unbefangenen überlassen bleiben hiernach zu beurtheilen, ob ein haltbarer Grund für die Behauptung Biot's vorliege, oder ob nicht vielmehr das Bestreben ersichtlich sey, einem Landsmann eine wissenschaftliche Entdeckung zu vindiciren, die, nach dem Ausspruch der unpartheiischen Geschichte, unbestreitbares Eigenthum eines ganz Andern ist.

IX. *Gewicht und Gewichtsverhältnisse der Atmosphäre; von E. Schmid in Jena.*

Die Frage nach dem Gewichte der Atmosphäre gehört zu den einfachsten; denn es handelt sich nur darum, aus dem Bodendruck einer Flüssigkeit ihr Gewicht zu bestimmen. Und dennoch ist sie sehr verschieden beantwortet worden.

Poggendorff [1]) berechnet das Volumen der trocknen atmosphärischen Luft, auf die Temperatur 0° und auf die dem Druck einer Quecksilbersäule von $0^m,76$ Höhe entsprechende Dichte bezogen, zu

1954570 Kubikmeilen.

Dieses Volumen reducirte später Marchand [2]) auf Gewicht und erhielt

4 451 000 000 000 000 000 Kilogramme.

Zunächst für die Grundzüge der wissenschaftlichen Bo-

1) Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie herausgegeben von Liebig, Poggendorff u. Wöhler. Bd. 1. Artikel: „Atmosphäre".

2) Journal für praktische Chemie von Erdmann u. Marchand. Bd. 42. S. 449.

Digitized by Google

tanik [1]) von Schleiden unternahm ich eine directe Berechnung des Gewichts und erhielt

1 371 977 266 662 000 000 Preuſs. Pfunde.

Eine Reduction auf französisches Gewicht ergiebt

641 688 992 000 000 000 Kilogramme,

allerdings bedeutend weniger als von Marchand angegeben ist.

Endlich hat auch Marchand [2]) die Berechnung selbstständig durchgeführt und als Gewicht der Atmosphäre noch mehr gefunden, nämlich

5 263 623 000 000 000 000 Kilogramme.

Die Grundlagen, von welchen Poggendorff ausgeht, sind kürzlich die folgenden. Quecksilber bei 0° ist 10467,5 Mal so dicht als atmosphärische Luft bei 0° und $0^m,76$ Barometerstand. Wenn daher die Luft überall die angegebene Temperatur und Dichte besäſse, und der Barometerstand am Meere 337''',8 angenommen wird, so würde die Höhe der Atmosphäre 10467,5 . 337''',8 = 24555' par. betragen. Setzt man also nach Abzug des Wasserdampfs die Höhe der trocknen atmosphärischen Luft unter denselben Bedingungen gleich einer geographischen Meile, den Halbmesser der Erde gleich 860 Meilen, so ergiebt sich nach nicht weiter ausgeführten Gründen das Volumen der trocknen atmosphärischen Luft zu 1954570 Kubikmeilen.

Ich suchte zuvörderst den Luftdruck genauer zu erwägen. Deshalb ging ich von den Barometerständen aus, welche Schouw [3]) als die mittleren für Zonen von je 10 Breitegraden auf dem Becken des atlantischen Oceans aus Trentepohl's Tagebuch berechnet, und Berghaus [4]) auf die Intensitat der Schwere unter 45° Breite reducirt hat. Mit Berücksichtigung des verschiedenen Flächeninhaltes dieser Zonen erhielt ich daraus als mittlerem Luftdruck 336''',973 par. Als Betrag des Dampfdrucks nehme ich das

1) Zweite Auflage Bd. II. S. 445. Anmerkung.
2) Journal für practische Chemie Bd. 42. S. 449.
3) Diese Annalen Bd. 26. S. 405.
4) Vorbemerkungen zum physikalischen Atlas S. 58.

Digitized by Google

Mittel aus den zu Calcutta, London, Jena und Catharinenburg dafür gefundenen Gröſsen [1]) d. i. 4‴,353 par. Demnach ist der mittlere Druck der trocknen Luft 336‴,973 — 4‴,353 = 332‴,62 par. d. i. 344‴,26 preuſs. oder in runden Zahlen 344‴ preuſs. Daſs mit dieser umständlichen Berechnung viel gewonnen wäre, will ich nun keineswegs behaupten. Schouw's Resultate entsprechen durchaus nicht mehr dem vollen Umfang der Erfahrung, besonders nachdem das Material durch Dove [2]) so bedeutend vermehrt worden ist. Aber selbst aus den von Dove gegebenen Uebersichten würde sich mit befriedigender Sicherheit kein Mittelwerth ableiten lassen, so daſs man bei der hier gegebenen Annäherung wird stehen bleiben können.

Einer Quecksilbersäule von 344‴ entspricht bei 0° eine Wassersäule von 32′,39, deren Gesammtdruck auf die Erdoberfläche gleich ist dem Gewicht einer Wassermasse von einer der Erdoberfläche gleichen Basis und 32′,39 Höhe. Nimmt man die Erdoberfläche zu 9 281 916,28 geographische □Meilen, die geographische □Meile zu 388 194,01 preuſsischen □Ruthen [3]), und den preuſsischen Cubikfuſs Wasser, welcher bei 15° R. 66 Pfunde wiegt, bei 0° zu 66,089 preuſsischen Pfunden, so beträgt dieses Gewicht

1 371 977 266 662 000 000 preuſs. Pfunde

und das ist zugleich das Gewicht der ganzen Atmosphäre. Dabei sind jedoch einige Momente unberücksichtigt geblieben. Erstens ist in den höheren Luftschichten das Verhältniſs zwischen dem Gewichte und der Masse, wegen der abnehmenden Intensität der Gravitation, ein anderes als am Boden. Zweitens nimmt auch die Stärke des Axenschwungs nach der Höhe zu, und wirkt dem Gewicht entgegen. Und drittens zeigt sich der Luftdruck in der Aequatorialzone, besonders in der Gegend der Windstillen, um ein Beträchtliches vermindert wegen des allgemeinen *Courant ascendent*. Da diese Momente sämmtlich der Schwere entgegenwirken,

1) Dove Repertorium Bd. 5. S. 265.

2) Diese Annalen Bd. 58. S. 177. und Bd. 77. S. 369.

3) Berghaus Grundriſs der Geographie S. 13.

Digitized by Google

so wird sich, auch wenn ihr Einfluſs verhältniſsmäſsig gering seyn möchte, das von mir berechnete Gewicht allerdings der Wahrheit nur annähren, aber doch insofern sicher seyn, als es nicht zu hoch angegeben ist.

Marchand [1]) benutzte die von mir für den Betrag des Luft- und Dampfdrucks zusammengestellten Grundlagen, reducirte aber die Druckhöhe von Quecksilber auf Luft, für die letzte eine solche Dichte vorausgesetzt, daſs 1000 C. C. $1^{gr},2995$ wiegen, und berechnete das Gewicht dieser Luft, wenn es eine Schale erfüllt, deren innerer Durchmesser gleich ist dem Durchmesser der Erde, deren Dicke gleich ist $7846^{m},83$. Diese Berechnung führt zu dem oben angeführten Resultate.

Daſs aber die von Marchand befolgte Methode der Berechnung nicht die richtige ist, ergiebt sich sogleich aus ihren Consequenzen. Die Druckhöhe ist nach dem umgekehrten Verhältniſs der Dichte von Quecksilber auf Luft reducirt, und dabei ist die Luft als eine tropfbare Flüssigkeit angenommen, indem man ihre Dichte überall gleich voraussetzt. Die Druckhöhe dürfte aber ebensowohl auch auf Wasser oder eine andere tropfbare Flüssigkeit reducirt, und das Gewicht der Atmosphäre mit demselben Rechte dem Gewichte einer Schale von Quecksilber, Wasser u. s. w. von der Dicke der Druckhöhe angesetzt werden. Allein diese Gewichte stimmen mit einander durchaus nicht überein. Bedeutet nämlich

R den Erdhalbmesser,

h die Druckhöhe einer Flüssigkeit von der Dichte gleich Eins,

γ das Gewicht einer Volumseinheit dieser Flüssigkeit, d. i. das specifische Gewicht im strengen Sinne,

so ist:

$$\frac{h}{n} \text{ die Druckhöhe,}$$

und

1) Journal für pract. Chemie l. c. Der von mir berechnete Mittelwerth ist jedoch irrthümlich als von Berghaus herrührend citirt.

$n\gamma$ das specifische Gewicht einer $n$mal dichtern Flüssigkeit.

Ferner ist das Gewicht der Atmosphäre P, wenn man die Druckhöhe h zu Grunde legt

$$P = \tfrac{4}{3}\pi.\gamma\ (3R^2h + 3Rh^2 + h^3).$$

Wenn man aber die Druckhöhe $\frac{h}{n}$ zu Grunde legt, so fällt das Gewicht der Atmosphäre P' bedeutend geringer aus, nämlich:

$$P' = \tfrac{4}{3}\pi.\gamma\ \left(3R^2h + 3R\frac{h^2}{n} + \frac{h^3}{n^2}\right)$$

indem

$$P - P' = \tfrac{4}{3}\pi.\gamma\ [3Rh^2(n-1) + h^3(n^2-1)].$$

Die weitere Angabe des Gewichts für die Bestandtheile der trocknen Atmosphäre beruht auf einer einfachen Proportionalrechnung. Indem ich als Mittelzahl aus den Untersuchungen von Dumas, Boussingault, Brunner, Saussure u. A. annehme das Volumverhältniſs der Bestandtheile

Sauerstoff	20,76 Proc.
Stickstoff	79,19 -
Kohlensäure	0,05 -

erhielt ich nach den ältern Dichtigkeitsbestimmung von Berzelius und Dulong

für Sauerstoff	1,1026
- Stickstoff	0,9760
- Kohlensäure	1,5240

in preuſsischen Pfunden

313 634 003 159 000 000	Sauerstoff,
1 057 245 681 689 000 000	Stickstoff,
1 097 581 813 000 000	Kohlensäure,

und erhalte nach den neuern Dichtigkeitsbestimmungen von Regnault [1])

für Sauerstoff	1,106
- Stickstoff	0,971
- Kohlensäure	1,529

1) Diese Annalen Bd. 65. S. 395.

Digitized by Google

in preuſsischen Pfunden

315 280 375 879 000 000 Sauerstoff,
1 005 599 308 970 000 000 Stickstoff,
1 097 581 813 000 000 Kohlensäure;

oder in Kilogrammen

147 460 130 000 000 000 Sauerstoff,
493 715 511 000 000 000 Stickstoff,
513 351 000 000 000 Kohlensäure.

X. *Bemerkungen über die Quellenbildung. Briefliche Mittheilungen vom Oberbergrath* Zincken.

Die dankenswerthe und gründliche Abhandlung des Hrn. Dr. Schlagintweit über die Isogeothermen, welche sich im siebenten dieſsjährigen Hefte Ihrer Annalen befindet, enthält, unter vielen andern interessanten Bemerkungen, auch Beobachtungen über die Entstehung der Quellen. Der Verfasser stellt besonders die Sätze auf, daſs alle Quellen in Beziehung stehen mit der Lage und Neigung der Gebirgsschichten, so wie mit dem allgemeinen Charakter, der Configuration der Oberfläche etc. des Gebirges, welches näher nachgewiesen wird. Wenn man gleich aus diesen, fast zu allgemein gefaſsten Sätzen, vielleicht alle nähern Umstände der Quellenbildung würde herleiten können, so liegt es doch auf der Hand, daſs es nützlich, ja erforderlich ist, deren Bedingungen näher zu erforschen, wenn irgend ein Nutzen aus dieser Betrachtung erwachsen soll; ich übergebe Ihnen daher folgende kurze Bemerkungen über die Quellenbildung in Gebirgen zu Ergänzung der Schlagintweit'schen Abhandlung.

Es ist eine, schon sehr lange vom Bergmann gemachte Bemerkung, daſs auf dem Ausgehenden der Gänge viele Quellen gefunden werden. Es läſst sich daher das Streichen der Gänge häufig nach den Quellen beurtheilen, so

wie umgekehrt, auf dem Ausgehenden der Gänge Quellwasser erwartet werden kann. Ueberraschend interessante Belege geben viele specielle Bergwerksrevierkarten (z. B. die Gegend von Clausthal und Grund) für diese Erfahrung, welche schon der Bergmann der Vorzeit bei Aufsuchung der Gänge benutzte. Derselbe wuſste auch, daſs man häufig bei kühlen und heitern Abenden und Morgen auf dem Streichen der Gänge einen Nebelstreif ruhend findet, ähnlich wie auf Flüssen und Teichen, wodurch die Gegenwart von Wasser verrathen wird. Der Grund der Wasserführung der Gänge ist einfach in den offenen Räumen derselben zu suchen; die denselben entspringenden Quellen flieſsen auf dem Ausgehenden im abfallenden Niveau aus, oder überströmen, bei gleichem Niveau des ausgehenden Ganges, das Nebengestein.

Ganz ähnlich wie die Gänge, verhalten sich die Gebirgslager, wenn die Art oder der Aggregatzustand des Gesteines wechselt, z. B. massiges und schiefriges Gestein zusammen liegt, wodurch offene Steinscheiden und nicht selten offene Klüfte entstanden und gangartig ausgefüllt sind. Dann findet man auch Quellen auf den Steinscheiden, jedoch selten so bedeutend, als auf dem Ausgehenden der Gänge, indem erst eine Erweiterung des Quellkanales durch die Quelle selbst erforderlich wird, um den offenen Gangräumen und Drusen ähnlich zu werden und bedeutenderen Wasserzufluſs möglich zu machen.

Die dargelegten Erfahrungen machen einleuchtend, welchen Nutzen die Beobachtung der Quellen im Gebirge für den Geognosten und Bergmann haben kann, abgesehen von den isogeothermalen Rücksichten auf dieselben.

Wenn auf eine genaue Charte einer Gegend alle Quellen, auch in Rücksicht auf Beschaffenheit und Stärke, aufgetragen sind, so wird, mit wenigen Ausnahmen, dadurch ein Anhaltspunkt gegeben, zu ermitteln, ob

a) nur Bedingungen der Gestalt der Erdoberfläche die Ursache der Quellen seyen;

b) ob es die Schichtenstellung,

Digitized by Google

c) oder die Structur (z. B. Zerklüftung, Höhlen) des Gesteins sey;

d) ob die Quellen auf dem Ausgehenden von Gängen liegen,

e) auf Steinscheiden und dem Wechsel verschiedenartiger Gebirgsgesteine

f) oder auf Klüften und Ruscheln.

Es wird keiner weitern Bemerkung bedürfen, um die Wichtigkeit, der, bisher wohl sehr oft auſser Acht gelassenen Quellen, für den Geognosten und Bergmann, darzuthun und zu deren genauesten Untersuchung aufzufordern. Nicht selten ist die Umgebung der Quellen so gelegen, vielleicht schon geritzt, daſs es keiner besondern Schurfarbeiten zu der Untersuchung derselben bedarf.

Möchten sich recht viele praktische Geognosten und Bergleute vereinigen, um ihre Erfahrungen über diesen so interessanten Gegenstand zu sammeln, welche künftig ein sehr zu beachtendes Hülfsmittel, besonders bei Untersuchung bergmännisch noch unbekannter Gegenden, darbieten können.

Ballenstedt am 28. Sept. 1849.

XI. *Historische Notiz über die specifische Wärme zusammengesetzter Körper.*

Im Band 76 dieser Annalen S. 129 findet sich eine Arbeit des Hrn. Woestyn über die specifischen Wärmen, welche aus den *Ann. de chim. et de phys. Série III. T. XXIII.* S. 295 übertragen ist.

Hr. Woestyn stellt daselbst das Gesetz auf, daſs die Wärmemenge, welche nöthig ist, um die Temperatur des Atomgewichts eines zusammengesetzten Körpers um einen Grad zu erhöhen, gleich ist der Summe der Wärmemenge *a*, welche zu einer gleichen Temperaturerhöhung der in

Digitized by Google

dem zusammengesetzten Atom enthaltenen Atome und Bruchtheile von Atomen erfordert werden.

Es ist historisch zu bemerken, daſs dieses Gesetz nicht neu ist, sondern schon von Schröder im Bd. 52 dieser Ann. S. 269 aufgestellt worden ist. Schröder hat dasselbe so ausgedrückt, daſs die specifische Wärme eines zusammengesetzten Körpers die Summe der specifischen Wärmen sey, welche seinen Bestandtheilen in jenen Condensationszuständen zukommen, in welchen sie in der fraglichen Verbindung enthalten sind.

Es ist dieſs offenbar dasselbe Gesetz, nur ist darin Rücksicht auf die nothwendige Bedingung der Gleichheit der Condensationszustände genommen, welche nicht umgangen werden darf, und von Woestyn vernachlässigt wird.

Schröder hat die Nothwendigkeit der Beschränkung des Satzes auf den Fall entsprechender Condensationszustände mehrfach dargethan. So ist z. B. der Sauerstoff in den Oxyden von der Form RO und R_2O_3 im Allgemeinen mit gleichem Volum enthalten; die Beobachtungen zeigen, daſs auch die spec. Wärme jedes Atoms Sauerstoff in diesen Verbindungen die gleiche ist. Ein gröſserer Condensationszustand findet in den Oxyden von der Form RO_2 statt; für sie ist auch die spec. Wärme jedes Atoms Sauerstoff kleiner.

Das Volum der Schwefelmetalle ist kleiner, als die Summe der Volume des Metalls und des Schwefels im isolirten Zustande. Auch die spec. Wärme der Schwefelmetalle ist kleiner, als die Summe der specifischen Wärmen des Metalls und des Schwefels für sich. In dem Schwefelkies ist die Condensation gröſser, als in den übrigen Schwefelmetallen. Auch für die spec. Wärme des Schwefels im Schwefelkies ergiebt die Beobachtung einen kleineren Werth, als für die übrigen Schwefelmetalle, wie Schröder am angeführten Orte gezeigt hat.

Woestyn berechnet zwar die spec. Wärme einiger Schwefelmetalle als Summe der spec. Wärmen der Metalle

Digitized by Google

und des Schwefels für sich, und findet die Resultate mit den Beobachtungen übereinstimmend. Er giebt jedoch nicht an, welchen *beobachteten* Werth für die spec. Wärme des freien Schwefels er seinen Rechnungen zu Grund legt; aber es scheint ein unrichtiger Werth zu seyn, etwa 34, während Regnault 40,8 für das Atom des freien Schwefels beobachtet hat. Für das Atom Schwefel in den meisten Schwefelmetallen ist die spec. Wärme, wie Schröder gezeigt hat, allerdings =34 zu setzen.

Uebrigens leitet Woestyn für die spec. Wärme des in festen Verbindungen befindlichen Sauerstoffs und Chlors aus einigen Gruppen ganz dieselben Zahlenwerthe ab, welche Schröder am angeführten Orte schon festgestellt hat.

Diese ganze Arbeit von Woestyn enthält also nicht nur nichts Neues, sondern sie geht rückwärts, indem sie eine bereits festgestellt nothwendige Bedingung vernachlässigt, unter welcher der Satz allein Gültigkeit hat, und in seiner Anwendung eine genügende Annäherung zu der Wahrheit giebt.

XII. *Reclamation in Betreff eines von Hrn. Doppler angegebenen Instruments. Schreiben des Hrn. J. Plateau an den Herausgeber.*

Gent 25. März 1849.

Ich finde in Ihren Annalen Bd. 72. S. 530 einen Artikel von Hrn. Bolzano, worin dieser verschiedene von Hrn. Doppler vorgeschlagene physikalische Apparate und Verfahren auseinandersetzt. Eins dieser Verfahren bezweckt, die aus einer raschen und periodischen Bewegung, z. B. einer Schwingungsbewegung, hervorgehende Gesichtstäuschung zu zerstören; es besteht darin, daſs man zwischen dem Auge und dem sich bewegenden Gegenstand eine undurchsichtige mit kleinen gleichabständigen Löchern versehene Scheibe aufstellt und dieselbe in ihrer Ebene und um ihren Mittelpunkt mit einer angemessenen Geschwindigkeit

rotiren läſst. Die Abhandlung in welcher Hr. Doppler dieſs Verfahren beschrieben hat, ist 1845 erschienen; allein schon im Jahre 1833 hatte ich dieselbe Idee im Supplement zum *Traité de la Lumière* von Sir J. Herschel, übersetzt von den HH. Verhulst und Quetelet, p. 481, etc. ausgesprochen, und im Jahre 1836, in einer Note im *Bulletin de l'académie de Bruxelles T. III. p.* 364 bin ich mit neuen Details darauf zurückgekommen. Diese beiden Publicationen stellen also meine Prioritätsrechte auf die erwähnte Erfindung fest.

Uebrigens haben Sie in einer dem Aufsatz des Hrn. Bolzano hinzugefügten Note schon bemerkt, daſs das von Hrn. Doppler vorgeschlagene Verfahren nicht neu sey; allein Sie sagen, daſs unter anderen Savart es angewandt habe. In dieser Beziehung muſs ich nun eine neue Reclamation erheben. Freilich hat Savart in seiner schönen Arbeit über die Constitution der Flüssigkeitsadern (*Ann. de chim. et de phys.* 1833, *T. LIII. p.* 337) ein gleichfalls auf die Andauer der Eindrücke auf die Netzhaut gegründetes Verfahren beschrieben, und mittelst desselben die aus der raschen Bewegung der Flüssigkeit entspringenden Gesichtstäuschungen zerstört; allein sein Verfahren, dessen Unvollkommenheit er selber anerkannt hat, ist ganz verschieden von dem meinigen.

Das Savart'sche Verfahren besteht nämlich darin, daſs man ein breites schwarzes Band, versehen mit schmalen weiſsen Querstreifen in gleichen Abständen, sich hinter dem Flüssigkeitsstrahl und entgegengesetzt der Bewegung desselben bewegen läſst, und sich dann vor dem Strahl so aufstellt, daſs dieser sich auf das Band projicirt. Wendet man nun eine geschwärzte Flüssigkeit an und hat das Band eine angemessene Geschwindigkeit, so unterscheidet man, in einem Zustand scheinbarer Unbeweglichkeit, Anschwellungen, welche das untere Ende des zusammenhängenden Theils der Ader begränzen, und getrennte Massen, die den unzusammenhängenden Theil bilden. Dieſs Resultat entspringt daraus, daſs jedes Mal, wenn eine der isolirten Massen sich

Digitized by Google

z. B. auf einen der weiſsen Streifen des Bandes projicirt, der für das Auge verdeckte Theil des Streifens diesem kein Licht zusenden kann, so daſs man an diesem Ort das Bild eines schwarzen Flecks auf dem grauen Grund sehen muſs, welchen der rasche Vorübergang der abwechselnd weiſsen und schwarzen Streifen erzeugt.

Allein es ist leicht begreiflich, daſs dieſs Verfahren die Anschwellungen und die isolirten Massen in gröſserer als der wirklichen Anzahl zeigen, und sie zugleich unter einer andern Gestalt als der wahren erscheinen lassen muſs. Weil nämlich die weiſsen Streifen, in Bezug auf das Auge, mit den einander folgenden isolirten Massen zum Zusammentreffen kommen, muſs offenbar der Abstand zwischen zwei Orten des Zusammentreffens eines und desselben weiſsen Streifens mit zwei einander folgenden schwarzen Massen nothwendig kleiner seyn als der wahre Abstand, der diese beiden Massen trennt; daraus folgt, daſs die Anzahl der schwarzen Flecke, die man nach dem Savart'schen Verfahren auf der Länge des discontinuirlichen Theils des Strahls erblickt, gröſser ist als die der isolirten Massen, welche sich, für einen gegebenen Augenblick, auf dieser selben Länge wirklich befinden. Dasselbe Räsonnement gilt für die Anzahl der Anschwellungen des continuirlichen Theils, und es ergiebt sich daraus die Folgerung, daſs die verticalen Dimensionen dieser Anschwellungen und der isolirten Massen kleiner erscheinen müssen, als sie in Wahrheit sind.

Wenn man nun, statt nach dem Savart'schen Verfahren die Ader zu beobachten, nach dem meinigen beobachtet, so ist aus der Natur dieses letzteren klar, daſs man alle Portionen der Ader in ihrer wahren Gestalt und in der wahren Anzahl erblicken muſs. Noch mehr! Wenn die Rotationsgeschwindigkeit der Scheibe, statt genau eine solche zu seyn, daſs jeder Spalt die verschiedenen Theile der Ader in derselben Phase ihrer Bewegungen sehen läſst, um eine sehr kleine Gröſse geringer ist, so muſs man die Bewegungen dieser Theile unterscheiden, aber anscheinend mit groſser Langsamkeit ausgeführt. Man muſs die An-

Digitized by Google

schwellungen langsam längs dem continuirlichen Theil hinabsinken, sich immer mehr ausbilden, dann sich ablösen sehen, um in den Zustand isolirter Massen überzugehen und endlich die Oscillationen zu vollziehen, deren Form Savart besprochen hat.

Abgehalten durch andere Arbeiten habe ich meinen Apparat noch nicht die Vollkommenheit gegeben, welche dieser Versuch erfordert; allein ich habe mir vorgenommen, mich unverweilt mit diesem Gegenstand zu beschäftigen und mein Verfahren auf die Beobachtung von Wasserstrahlen anzuwenden.

Was Hrn. Doppler betrifft, so gehören ihm indeſs zwei Ideen: erstens nämlich, um eine gleichförmige Bewegung der Scheibe und den Werth ihrer Rotationsgeschwindigkeit zu erhalten, die Anwendung einer Cagniard-Latour'schen Sirene, mit welcher die Scheibe in Bewegung gesetzt wird; und zweitens die Ersetzung des ersten Verfahrens durch eine intermittirende Beleuchtung, dadurch, daſs man die rotirende Scheibe zwischen dem zu beobachtenden Gegenstand und einer Lampe aufstellt. Möglich übrigens, daſs Hr. Doppler in seiner Original-Abhandlung, von der ich nicht habe Kenntniſs nehmen können, mich bei dem in Rede stehenden Verfahren citirt und sich nur die beiden eben erwähnten Ideen zuschreibt.

XIII. *Vom Durchgang des Wasserstoffgases durch starre Körper; von Hrn. Louyet.*

(*Bulletin de l'acad. roy. de Belgique* 1848 *pt. II. p.* 297.)

Wenn man einen horizontalen aus einer Capillar-Oeffnung hervortretenden Strom von Wasserstoffgas auf ein, einige Millimeter von dieser Oeffnung vertical gehaltenes Blatt Papier richtet, so geht das Gas durch das Papier. Allein das Gas siebt nicht durch das Papier, wie man wohl

Digitized by Google

glauben könnte, sondern der Strom behält seine Form und kann hinter dem Papier angezündet werden, ganz wie wenn das letztere nicht zwischen dem Gasstrom und dem glühenden Körper aufgestellt wäre. Auch geräth ein Platinschwamm, der hinter dem Papier in Richtung des Stroms angebracht worden ist, ins Glühen. Das Platin wird noch glühend, wenn das Blatt Papier drei bis vier Centimeter von der Oeffnung ist, sobald man es nur dicht am Papier oder wenigstens in sehr kleinem Abstand davon hält.

Der Druck, unter welchem die Erscheinung sich einstellt, braucht nicht 10 bis 12 Centimeter Wasser zu übersteigen.

Zu meinem groſsen Erstaunen habe ich gesehen, daſs das Wasserstoffgas in eben der Weise auch Blattgold und Blattsilber durchdringt. Hüllt man einen Platinschwamm in mehre Lagen Gold- oder Silberblättchen ein, und richtet den Gasstrom darauf, so wird er zuletzt glühend, und Gold und Silber haften daran.

Ein Platinschwamm, hinter Zinnfolie angebracht, und ein Strom Wasserstoffgas darauf geleitet, erhitzt sich stark, ohne jedoch zu erglühen. Da indeſs die Zinnfolie eine Masse kleiner Löcher enthält, wie man sieht, wenn man sie gegen Licht hält, so ist die Erscheinung nicht eben merkwürdig. Allein der Platinschwamm erhitzt sich noch merklich, wenn man die Zinnfolie verdoppelt.

Das Wasserstoffgas geht auch durch eine dünne Haut von Gutta-Percha, wie man sie nach dem Verdampfen einer Schicht der Lösung von Gutta-Percha in Chloroform erhält. Allein es geht nicht merklich durch die dünnen Glashäutchen, welche durch starkes Aufblasen einer Kugel am Ende einer Glasröhre entstehen, wie dünn diese Häutchen auch seyn mögen.

Diese Versuche lassen sich sehr bequem mit einem Döbereiner'schen Feuerzeuge wiederholen.

Gedruckt bei A. W. Schade in Berlin, Grünstr. 18.

Digitized by Google

1849. ANNALEN №. 11.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND LXXVIII.

I. *Ueber die chemische Theorie der Volta'schen Säule. Von C. F. Schönbein.*

Häufig ist von der chemischen Theorie des Voltaismus behauptet worden, daſs sie eine äuſserst merkwürdige, an der offenen hydroelektrischen Säule auftretende Erscheinung nicht zu erklären vermöge und deshalb allein schon gegen die Contacthypothese, welche über das fragliche Phänomen genügende Rede und Antwort zu geben wisse, im entschiedensten Nachtheil stehe. Diese Erscheinung ist das Zunehmen der sogenannten elektrischen Spannung mit dem Wachsen der Zahl der Elemente einer Säule. Eine derartige Behauptung dürfte nicht ganz unbegründet seyn, wenn sie bezogen wird auf die chemische Theorie, wie dieselbe von de la Rive, Becquerel und Anderen aufgestellt worden ist; ich muſs aber entschieden in Abrede stellen, daſs der gemachte Vorwurf auch diejenige Ansicht treffe, welche ich über die nächste Ursache der hydroelektrischen Erscheinungen hege und die von mir in einer eigenen kleinen Schrift „Beiträge zur physikalischen Chemie" schon vor geraumer Zeit ziemlich umständlich entwickelt wurde. Da der verehrungswürdige Senior der Elektriker, Hr. Pfaff, und mit ihm andere Physiker, meiner Theorie dennoch die Fähigkeit abgesprochen haben, über die statisch-elektrischen Erscheinungen der Säule Rechenschaft abzulegen, so halte ich es nicht für überflüssig, in diesen Annalen die Grundlosigkeit einer solchen Behauptung darzuthun und zu zeigen, daſs die mit dem Wachsen der Zahl der Plattenpaare einer Säule eintretende Steigerung der elektrischen Spannung von meiner Hypothese gerade so nothwendig, wie von der Contacttheorie gefordert wird.

Digitized by Google

Bekanntlich bin ich selbst mit den strengsten Contactisten vollkommen über die Richtigkeit der Annahme einverstanden, daſs es viele hydroelektrische Ketten gebe, welche voltaisch wirksam sind, ohne daſs in ihnen vor bewerkstelligter Schlieſsung irgend eine, entweder durch Verbindung oder Zersetzung sich äuſsernde, chemische Thätigkeit stattfindet, z. B. ein Metall der Kette oxydirt und deren feuchter Leiter zerlegt wird. Ketten dieser Art sind: Zink, Platin und reines Wasser; Zink, Platin und Zinkvitriollösung; Wasserstoff, Platin und reines Wasser; Bleisuperoxyd, Platin und Wasser; Chlor, Platin und Wasser etc.

Nichtsdestoweniger suche ich aber die Ursache der in solchen Ketten auftretenden elektrischen Erscheinungen nicht in einem bloſsen, von allem Chemismus unabhängigen Contacte verschiedenartiger Materien z. B. zweier Metalle, sondern in einer allerdings durch Berührung bedingten chemischen Anziehung, welche ein Bestandtheil der Kette, z. B. das Zink, der Wasserstoff, das Chlor oder der Sauerstoff eines Superoxydes entweder gegen den Sauerstoff oder den Wasserstoff des Wassers, oder überhaupt gegen das Anion oder Kathion einer zur Kettenbildung angewendeten elektrolytischen Flüssigkeit ausübt. Der chemischen Anziehung z. B. einer Sauerstoff- oder Wasserstoff gierigen Substanz gegen das eine oder andere Ion des Wassers schreibe ich eine Störung des ursprünglichen chemischen Gleichgewichtszustandes eines Wassermolecüles zu, welches mit einer Substanz der angedeuteten Art in Berührung geräth, ohne daſs aber hierdurch die Verbindung der Bestandtheile des Wassermolecüles aufgehoben zu werden und einer dieser Bestandtheile mit der anziehenden Substanz sich in der Wirklichkeit chemisch zu vereinigen braucht. Eine solche Störung des chemischen Gleichgewichts hat nach meinen Dafürhalten auch diejenige des elektrischen Gleichgewichtes, des besagten Wassermolecüles oder denjenigen Zustand zur Folge, welchen ich elektrische Polarisation zu nennen pflege. Die Wasserstoffseite unseres elektrolytischen Wassermolecüles wird positiv elektrisch, dessen Sauerstoffseite

negativ. Zieht eine Substanz den Sauerstoff des Wassers an, was der häufigere Fall ist, so wird die ihr zugewendete Seite des Wassermolecüles negativ, also die Sauerstoffseite seyn; übt die Substanz eine chemische Anziehung gegen den Wasserstoff des Wassers aus, so kehrt sich ihr die positive oder die Wasserstoffseite des Wassermolecüles zu. Befindet sich auf der einen Seite unseres Wassermolecüles eine Sauerstoff anziehende, auf der andern Seite eine Wasserstoff begierige Materie, so ist klar, daſs unter diesen Umständen zwei chemisch elektromotorische Einflüsse auf das Wassermolecül ausgeübt werden, welche nothwendiger Weise mit Bezug auf die eintretende elektrische Polarisation oder Spannung stärker wirken müssen, als nur ein einziger, weil dieselben das Wassertheilchen in gleichem Sinne polarisiren. Stellt man an die entgegengesetzten Seiten des Wassertheilchens Substanzen, welche eine gleich starke chemische Anziehung entweder nur gegen den Sauerstoff oder nur gegen den Wasserstoff des elektrolytischen Molecüles ausüben, so sieht man leicht ein, daſs keine elektrische Polarisation desselben erfolgen kann, weil in diesem Falle die wirkenden chemischen Zugkräfte das Wassermolecül mit gleicher Stärke in entgegengesetztem Sinne zu polarisiren suchen. Stehen an entgegengesetzten Seiten des Wassermolecüles Substanzen, von denen ebenfalls jede entweder nur den Sauerstoff oder den Wasserstoff des Wassers anzieht, sind aber diese gegen den gleichen Bestandtheil des Elektrolyten gerichteten chemischen Anziehungen an Stärke einander ungleich, so tritt zwar unter derartigen Umständen auch noch eine Polarisation des Wassermolecüles ein; es wird aber die Intensität derselben nur dem Unterschied der Gröſse der von beiden Substanzen gegen das gleiche Ion des Wassers ausgeübten chemischen Anziehungen proportional seyn können. Was im Voranstehenden von der Polarisation des Wassers gesagt worden, findet leicht seine Anwendung auf die durch chemische Ziehkräfte zu bewerkstelligende Polarisation aller elektrolytischen Flüssigkeiten. Nach dieser kur-

Digitized by Google

zen Darlegung meiner Ansicht über die nächste Ursache der elektrischen Polarisation elektrolytischer Körper durch chemische Ziehkräfte, werde ich nun auch leicht zeigen können, daſs die zwischen der Stärke der elektrischen Spannung und der Zahl gleichartiger Elemente einer Säule bestehende Proportionalität eine nothwendige Folge der eben entwickelten Ansicht ist.

Wählen wir zum Behufe einer solchen Beweisführung den Fall, wo Wasser die elektrolytische Verbindung und Zink der sauerstoffanziehende Körper ist, und denken wir uns ein Molecül dieses Metalles mit einem Molecül der Flüssigkeit in unmittelbare Berührung gesetzt.

Gemäſs dem Gesagten wird unter diesen Umständen zunächst das Wassermolecül elektrisch polarisirt und zwar so, daſs seine dem Zink zugewendete Seite in den negativen, die entgegengesetzte Seite aber in den positiven Zustand tritt und dauert dieser Zustand der Polarität des Wassermolecüles so lange an, als die Ursache zu wirken währt, die ihn hervorgerufen, also so lange, als das Zink in unmittelbarer Berührung mit dem Wasser bleibt. Auch versteht es sich von selbst, daſs die Intensität der Polarität des Wassermolecüles abhängig ist von der Stärke der vom Zink gegen den Sauerstoff des Wassers ausgeübten chemischen Anziehung, d. h. von dem Grad der Oxydirbarkeit dieses Metalles.

Setzen wir die Intensität der im Wassermolecül durch das Zink hervorgerufenen Polarität zu 1 und lassen wir mit demselben ein zweites Wassermolecül in Berührung treten, so wird letzteres durch Induction ebenfalls polarisirt und zwar in dem gleichen Sinne, in welchem es das erste Wassertheilchen durch die chemische Ziehkraft des Zinkes geworden; wobei es sich von selbst versteht, daſs die Stärke der elektrischen Polarität oder Spannung dieses zweiten Wassermolecüles nicht gröſser seyn kann, als die des ersten, d. h. nicht gröſser als 1. Ein drittes Wassertheilchen, dem zweiten angereiht, erlangt unter dem inducirenden Einfluſs des letztern ebenfalls eine Spannung von

Digitized by Google

1 und man sieht leicht ein, daſs jedes einzelne Glied einer stetigen Reihe von Wassertheilchen, deren eines Ende in Berührung steht mit einem Wassermolecül, welches sich unter dem Einfluſs der chemischen Ziehgewalt eines Zinktheilchens befindet, durch eine von Molecül zu Molecül gehende Induction in elektrische Spannung treten muſs, dem Sinne und der Stärke nach gleich der Polarisation des ersten Wassermolecüles. Es bedarf wohl kaum der ausdrücklichen Bemerkung, daſs auch unser Zinktheilchen durch das mit ihm in unmittelbarer Berührung stehende polarisirte Wassermolecül in der Weise elektrisch gespannt wird, daſs die gegen das Wasser gekehrte Zinkseite positiv und die entgegengesetzte Seite negativ elektrisch ist.

Begränzen wir nun das vom Zink abstehende freie Ende einer stetigen Reihe polarisirter Wassertheilchen durch ein Molecül einer Materie, die gegen den Sauerstoff oder Wasserstoff des Wassers sich so gut als chemisch indifferent verhält, z. B. durch ein Platinmolecül, so wird auch dieses Metall von dem angränzenden polarisirten Wassertheilchen durch Induction polarisirt werden, eine Spannung von 1 erhalten und dessen vom Wasser abgekehrte oder äuſsere Seite $+E$ zeigen. Würde man an dieses Platintheilchen eine zweite stetige Reihe von Wassermolecülen gränzen lassen, so sieht man leicht ein, daſs jedes Glied dieser Reihe durch die inducirende Wirkung des Platintheilchens in gleichem Sinne und gleicher Stärke elektrisch gespannt werden müſste, in welchem das besagte Metalltheilchen es selbst ist; es müſste somit die Spannung der zweiten Reihe von Wassermolecülen $= 1$ seyn. Brächten wir unser polarisirtes Platintheilchen mit dem einen Ende einer stetigen Reihe von Zink- oder andern metallischen Molecülen in Berührung, so würde auch die Spannung der Glieder dieser Reihe nur 1 betragen und keine Zunahme der elektrischen Polarität erfolgen können, wie viele einzelne Reihen von Metalltheilchen gleicher oder verschiedener Art wir auch in Berührung mit dem polarisirten Platinmolecül hinter einander aufstellen möchten; denn die Spannung dieser Rei-

hen wird nur durch Induction und nicht durch neu hinzukommende chemisch elektromotorische Kräfte hervorgerufen. Ganz anders aber verhält sich die Sache, wenn das am Ende einer stetigen Reihe polarisirter Wassertheilchen stehende Platinmolecül mit einem Zinktheilchen und dieses dann mit einem Wassermolecül in Berührung gesetzt wird. Durch Induction erhält dieses Wassertheilchen eine Spannung von 1, wie dieſs der Fall wäre mit irgend einem Theilchen irgend einer leicht inducirbaren Materie; dann kommt aber auch der oben besprochene chemisch-elektromotorische Einfluſs unseres zweiten Zinktheilchens auf das angränzende Wassermolecül ins Spiel, welcher Einfluſs dieses Wassertheilchen in gleicher Weise elektrisch spannt, in welcher es schon durch Induction polarisirt worden; es muſs somit die Spannung des in Rede stehenden Wassermolecüles doppelt so groſs werden, als sie es vorher war. Fügt man an das Wassertheilchen mit doppelter Spannung eine zweite stetige Reihe von Wassermolecülen, so werden nothwendiger Weise alle Glieder derselben durch Induction ebenfalls polarisirt werden und eine Spannung von 2 erlangen. Aber das Wassertheilchen mit doppelter Spannung übt seinen inducirenden Einfluſs nicht nur in der Richtung der zweiten Wassermolecülreihe, sondern auch nach der entgegengesetzten Richtung hin aus und steigert daher auch die Polarisation aller der in dieser Richtung liegenden Metall- und Wassertheilchen von 1 auf 2, so daſs alle stetig zusammenhängenden Molecüle unserer Vorrichtung in dem gleichen Zustande elektrischer Entzweiung sich befinden. Wird unsere zweite Wassermolecülreihe an ihrem freien, vom zweiten Zinktheilchen abstehenden Ende wieder von einem Platintheilchen begränzt, so erlangt auch dieses durch Induction eine Spannung von 2, ebenso ein weiter angefügtes Zinktheilchen, wie auch ein mit letzterem in Berührung gesetztes Wassermolecül. Da aber letzteres durch die chemisch-elektromotorische Thätigkeit des mit ihm in Berührung stehenden dritten Zinktheilchens eine Spannung von 1 erhält, und das fragliche Wassermolecül durch vor-

Digitized by Google

angegangene Induction schon eine Spannung von 2 hatte, so muſs dieselbe auf 3 erhoben, dann aber auch aus dem vorhin angegebenen Gründen in jedem Theilchen unserer Vorrichtung die Stärke der Polarisation um 1 vermehrt werden.

Die beschriebene Vorrichtung ist nun offenbar nichts anderes als eine Volta'sche Säule, und man begreift leicht, daſs in eben dem Verhältniſs, in welchem wir darin die Zahl der erwähnten Combinationen vergröſsern, wir auch die Spannung einer solchen Säule steigern, so also, daſs wenn die Spannung einer einzigen Combination $= t$ ist, die Spannung von n Combinationen derselben Art $= nt$ seyn wird.

Was nun die Gröſse von t in jeder einfachen Kette betrifft, so richtet sich dieselbe, wie bereits angedeutet, nach der chemischen Beschaffenheit ihrer Bestandtheile und verändert sich mit der Veränderung eines oder aller Kettenglieder. Haben wir z. B. in einem Fall eine Combination von Zink, Wasser und Platin, in einem andern Fall eine Kette von Zink, Wasser und Kupfer, so wird die Spannung der ersten Combination gröſser als die der zweiten seyn, weil in der ersten der Unterschied der Oxydirbarkeit der angewendeten Metalle gröſser als in der zweiten Combination und die Stärke der elektrischen Polarisation der Wassertheilchen immer diesem Oxydirbarkeitsunterschied proportional ist.

Aus voranstehender Erörterung erhellt, daſs der zwischen der Ansicht der Contactisten und der meinigen bestehende Unterschied wesentlich darauf hinausläuft, daſs ich den Sitz der elektromotorischen Kraft der besprochenen Säule oder Kette ausschlieſslich an die Berührungsstellen von Zink und Wasser setze und diese elektromotorische Kraft in der chemischen Anziehung suche, welche das Zink gegen den Sauerstoff des Wassers ausübt, während der Contactist die elektromotorische Kraft vorzugsweise an den Berührungsstellen von Zink und Platin thätig seyn läſst und von den chemischen Beziehungen des Zinkes

Digitized by Google

und Platins zu den Bestandtheilen des Wassers gänzlich absieht.

Würde es sich nun um nichts Weiteres als um die Erklärung der Thatsache handeln, daſs in einer offenen Säule die Spannung mit der Zahl der Elemente wächst, so liegt am Tage, daſs es völlig gleichgültig wäre, ob man in einer solchen Säule den Sitz der elektromotorischen Kraft dorthin oder daher schöbe, und ob man diese Kraft von chemischen Affinitäten oder etwas Anderem ableitete; denn die eine und die andere Hypothese fordert, daſs die Spannung der Säule mit der Vermehrung ihrer Elemente zunehme. Es trifft somit meine Hypothese der ihr gemachte Vorwurf, welcher als der gewichtigste bezeichnet wurde, in keinerlei Weise, und steht dieselbe in vollkommenem Einklang mit den Ergebnissen der genauesten an der offenen Säule angestellten elektroskopischen Messungen, weshalb ich auch hoffen will, daſs die Behauptung nicht werde wiederholt werden: es vermöge die chemische Theorie des Voltaismus die Spannungsverhältnisse der Säule nicht zu erklären.

Unter den von Hrn. Pfaff gegen meine Hypothese erhobenen Einwürfen findet sich auch der, daſs ihr gemäſs in gegebenen Fällen ein ganz anderer Volta'scher Erfolg eintreten sollte, als der ist, welcher in der Wirklichkeit erhalten wird. Ein solcher Fall ist für den Kieler Physiker folgender: Ein Trog sey an einem seiner Enden mit einer Zinkplatte *a*, am andern Ende mit einer Platinplatte *c* begränzt und werde das den Trog füllende Wasser durch eine Zinkplatte *b* in zwei Hälften getrennt. Hr. Pfaff meint nun, daſs nach meiner Theorie beim Herstellen einer leitenden Verbindung zwischen der Zinkplatte *a* und der Platinplatte *c* kein Strom auftreten dürfe, weil die beiden Zinkplatten eine gleich starke chemische Anziehung gegen den Sauerstoff des zwischen sie gestellten Wassers ausüben, dieses Wasser somit nicht elektrisch polarisirt werden und deshalb auch keinen Strom liefern könne. Der Versuch zeige aber, daſs ein Strom von der Platinplatte *c* zu der Zinkplatte *a* und von da durch die beiden Wasserhälften gehe. Hr. Pfaff hat vollkom-

Digitized by Google

men Recht, wenn er behauptet, daſs die beiden Seiten der Zinkplatten, welche dem zwischen *a* und *b* stehenden Wasser zugekehrt sind, auf letzteres keinen polarisirenden Einfluſs ausüben können, da ihre gegen den Sauerstoff dieses Wassers gerichteten Anziehungen gleich stark, aber einander entgegengesetzt sind, sich somit aufheben und das Wasser nicht zu polarisiren vermögen; der Kieler Physiker hat aber vergessen an die Seite des Zinkstückes *b* zu denken, welche gegen das zwischen ihr und dem Platin gelegene Wasser sieht. Diese Zinkseite polarisirt zunächst die mit ihr unmittelbar in Berührung stehenden Wassermolecüle, diese wieder durch Induction die nächstliegenden Wassertheilchen, und diese von Wassermolecül zu Wassermolecül gehende Induction polarisirt endlich auch die Theilchen der Platinplatte. Es ist aber klar, daſs die durch besagte Zinkseite polarisirten Wassertheilchen auch inducirend nach der entgegengesetzten Richtung hin, also zunächst auf die Theilchen der Zinkplatte *b* und von da aus durch das hinter ihr liegende Wasser auf die Molecüle der Zinkplatte *a* wirken. Gemäſs den oben entwickelten Grundsätzen muſs in der besprochenen Vorrichtung die Polarisation aller ihrer Theilchen so seyn, daſs die Auſsenseiten oder die vom Wasser abgewendeten Seiten der Theilchen der Zinkplatte *a* negative, die Auſsenseiten der Theilchen der Platinplatte *c* aber positive Polarität haben, was erfahrungsgemäſs ist und die vorhin erwähnte Stromerscheinung vollkommen erklärt. Nach dieser Erörterung erachte ich es für überflüssig die weiteren Einwürfe Pfaffs zu widerlegen, welche sich auf die Ergebnisse noch anderer mit seiner Vorrichtung angestellten Versuche stützen; denn bei richtiger Anwendung der obersten Grundsätze meiner Theorie auf die angeführten Fälle wird man leicht finden, daſs auch letztere ganz einfache Consequenzen dieser Theorie sind.

Eine Einwendung ganz anderer Art, die der verdienstvolle Kieler Naturforscher gegen einen Hauptsatz meiner Theorie gemacht hat, kann ich jedoch nicht mit Stillschweigen übergehen, da dieselbe, wenn gegründet, sicherlich das

Digitized by Google

Ganze dieser Theorie unzuläſsig machte. Hr. **Pfaff** ist der Meinung: es sey den Leitungsgesetzen der Elektricität entgegen, daſs die Theilchen so vollkommener Leiter, wie die Metalle sind, in den von mir vorausgesetzten elektrisch-polaren Zustand zu treten vermögen. Bei der Wichtigkeit dieses Streitpunktes sey es mir gestattet, etwas umständlich mich darüber auszusprechen.

Ich theile ganz und gar die Ansicht **Faraday's**, gemäſs welcher es unmöglich ist, daſs irgend ein Theilchen irgend einer Materie entweder bloſs positiv oder bloſs negativ elektrisch werden könne. Ein Körpertheilchen elektrisiren heiſst: in ihm eine Thätigkeit hervorrufen, welche nach entgegengesetzten Richtungen hin entgegengesetzt wirkt, oder es ist ein so erregtes Theilchen nach der gewöhnlichen physikalischen Redeweise auf einer seiner Seiten positiv, auf der anderen negativ. Diese gleichzeitige Doppelthätigkeit oder Polarität ist ein Grundcharakter dessen, was man den elektrischen Zustand eines Körpertheilchens oder schlechtweg Elektricität heiſst. Hiernach kann von der Anhäufung nur einer Elektricität auf einem Molecül oder Körper eben so wenig, als von einer fortschreitenden Bewegung einer einzigen Elektricität über oder durch einen Körper die Rede seyn, d. h. davon, daſs eine Elektricität, wie Wasser etwa, in einem Behälter angehäuft und von da aus zum Abflieſsen gebracht werden könne. Ein positiv geladener Conductor z. B. ist für mich nichts anderes, als ein Körper, dessen Oberflächetheilchen auf ihren der umgebenden Luft zugekehrten Seiten positiv, auf ihren einwärts gerichteten Seiten negativ sind. Dieser polare Zustand der Oberflächetheilchen übt einen inducirenden Einfluſs aus, theils auf die einwärts liegenden Theilchen des Conductors selbst, theils auf die benachbarten Theilchen der umgebenden Luft, so daſs von der Oberfläche des Conductors aus durch alle mit ihr stetig unter einander zusammenhängend gewichtigen Molecüle eine Inductionswirkung geht. Dieser Vorstellung gemäſs bestünde somit die positive Ladung unseres Conductors darin, daſs

Digitized by Google

sowohl seine eigenen Theilchen als diejenigen der ihn umgebenden Körper in einem bestimmten Sinne elektrisch polarisirt oder gespannt wären. Falls die Anordnung der elektrischen Pole aller dieser Theilchen die umgekehrte von derjenigen ist, die eben erwähnt worden, nennen wir den Conductor negativ geladen. Entladung eines solchen Conductors oder irgend eines irgendwie elektrisirten Körpers ist völlig gleichbedeutend mit Aufhebung der elektrischen Polarität seiner Theilchen.

Wie man aus dem Gesagten leicht begreift, kommt die Fähigkeit der Körpertheilchen, sich elektrisch polarisiren und depolarisiren zu lassen, bei allen elektrischen Vorgängen ins Spiel und ist das, was man statische Elektricität eines Körpers nennt, der bipolare Zustand seiner Theilchen. Die sogenannte strömende Elektricität hat man als den Zustand zu betrachten, in welchem die Körpertheilchen sich befinden, während die durch irgend eine Ursache in ihnen hervorgerufenen elektrischen Polaritäten wieder verschwinden.

Leitungsfähigkeit eines Körpers für Elektricität ist gleichbedeutend mit der elektrischen Polarisirbarkeit seiner Theilchen und die Leitung der Elektricität selbst durch einen Körper hindurch betrachte ich als zwei der Zeit nach unendlich nahe zusammenfallende Thätigkeiten, nämlich als Polarisation und Depolarisation der aneinander gereiheten Theilchen eines solchen Körpers, wobei erstere Thätigkeit der letztern nothwendig vorangeht. Je schwieriger die Theilchen eines Körpers durch Induction oder anderweitige Einflüsse sich polarisiren lassen, um so schwieriger findet in ihnen, einmal polarisirt, auch die Depolarisation statt, und es sind deshalb gute Leiter solche Körper, deren Theilchen sich leicht, und schlechte Leiter solche Materien, deren Theilchen sich schwierig polarisiren und depolarisiren lassen.

Mag es sich aber mit der Richtigkeit der im Voranstehenden entwickelten Ansichten verhalten, wie da will, so giebt es einige wohl bekannte Thatsachen, welche zur An-

Digitized by Google

nahme eines elektrisch-polaren Zustandes der Körpertheilchen führen, dessen Möglichkeit von Hrn. Pfaff, als mit den Leitungsgesetzen der Elektricität im Widerspruch stehend, bestritten wird. Eine Thatsache dieser Art ist der Zustand, in den ein isolirter metallischer Körper tritt, unter den inducirenden Einfluſs z. B. eines positiv geladenen Conductors gestellt. Die statisch elektrischen Erscheinungen, welche unter diesen Umständen an den besagten isolirten Körper auftreten, können meines Bedünkens nur durch die Annahme erklärt werden, daſs die Seiten der Theilchen dieses Metalles, welche dem inducirenden Conductor zugekehrt sind, im negativen Zustande, die vom Conductor abgekehrten Seiten im positiven sich befinden. Trotz der groſsen Leitungsfähigkeit des Metalles dauert in letzterem der Zustand elektrischer Entzweiung fort, so lange der inducirende Einfluſs des Conductors währt. Es ist überhaupt klar, daſs das, was wir im Deutschen „Elektrisiren durch Vertheilung" nennen, gar nicht möglich wäre, wenn nicht Metalltheilchen mit entgegengesetzt elektrischen Polen sich berühren könnten, ohne daſs zwischen denselben eine Ausgleichung statt fände. Auch die offene hydroelektrische Kette oder Säule liefert einen sprechenden Beweis von der Polarität eines Systemes in einer bestimmten Ordnung sich berührender Theilchen gut leitender Körper, und vollends endlich der von den Contactisten so viel besprochene sogenannte Volta'sche Fundamentalversuch! Läſst man denn nicht in demselben zwei gut leitende Metalle sich innig berühren und wird nicht versichert, daſs dessen ungeachtet das eine Metall positiv, das andere negativ werde? Warum gleichen sich denn hier, trotz der vortrefflichen Leitungsfähigkeit der in Berührung gesetzten Körper, die hervorgerufenen elektrischen Gegensätze nicht sofort wieder aus, oder vielmehr, warum treten überhaupt, trotz des erwähnten Umstandes, dennoch an den sich berührenden Metallen solche elektrischen Gegensätze auf? Sollte dieſs nicht auch den Leitungsgesetzen der Elektricität entgegen seyn? Wenn nun der Contactist

Digitized by Google

zur Erklärung dieser Erscheinung behauptet, seine elektromotorische Kraft bringe zwei Wirkungen hervor: sie trenne nicht nur die in den Metallen vereinigten Elektricitäten, sondern halte diese, einmal getrennt, auch auseinander, so wird man mir erlauben, für meine elektromotorische Kraft die gleiche Wirksamkeit in Anspruch zu nehmen. Von zwei Sachen die eine: entweder trifft der von Hrn. Pfaff erhobene Einwurf meine Hypothese, oder er trifft sie nicht. Ist ersteres der Fall, so können die von dem Kieler Physiker den Leitungsgesetzen entnommenen Gründe gerade so gut gegen die Contacttheorie, als gegen die von mir aufgestellte Hypothese geltend gemacht werden.

Es sey mir gestattet, noch eine Thatsache zur Sprache zu bringen, welche von den Contactisten zu Ungunsten der chemischen Theorie ausgelegt worden ist. Angestellten Messungen zufolge bleibt sich die Gröſse der elektromotorischen Kraft zweier Metalle z. B. von Platin und Zink merklich gleich, welches auch die oxyelektrolytische Flüssigkeit sey, mit welcher sie zur Kette verbunden werden, ob z. B. mit reinem Wasser, oder mit wasserhaltiger Schwefelsäure, Salpetersäure, Kalilauge u. s. w. Da nun derartige Flüssigkeiten in sehr von einander abweichender Weise auf das eine Metall des erwähnten Plattenpaares chemisch einwirken, bevor die Kette geschlossen ist, z. B. das Zink entweder gar nicht oder aber lebhaft angegriffen wird, so wurde aus der unter so verschiedenen Umständen sich zeigenden Unveränderlichkeit der Gröſse des elektromotorischen Vermögens der Schluſs gezogen, daſs der Hauptsitz desselben an der Contactstelle der Metalle und nicht an den Berührungspunkten des oxydirbareren Metalles und der oxyelektrolytischen Flüssigkeit der Kette sich befinde und somit die chemische Theorie des Voltaismus unrichtig sey.

Man sieht leicht ein, daſs die eben erwähnte Thatsache mit meiner Ansicht über die Natur und den Sitz der elektromotorischen Kraft einer hydroelektrischen Kette nicht nur nicht im geringsten Widerspruch steht, sondern eben-

Digitized by Google

falls eine einfache Consequenz derselben ist. Die Gröſse der elektromotorischen Kraft, welche zwei Metalle in einer oxyelektrolytischen Flüssigkeit zeigen, ist für mich, wie oben schon erwähnt, gleich dem Unterschied der Grade ihrer Oxydirbarkeit, oder noch genauer ausgedrückt, gleich dem Unterschied der Stärke, mit welcher diese Metalle den Sauerstoff des Wassers oder irgend eines oxyelektrolytischen Körpers anziehen. Ob nun die Metalle in entgegengesetzten Richtungen ihre Anziehung ausüben, gegen den Sauerstoff des reinen Wassers z. B., oder gegen den Sauerstoff von Wasser, das mit Schwefelsäure, Kali u. s. w. vergesellschaftet ist, immer bleibt der zwischen der Gröſse dieser Anziehungen bestehende Unterschied der gleiche, folglich erhält sich auch die Gröſse der elektromotorischen Kraft unverändert.

Wie also dem Contactisten bei seinen Kettencombinationen mit gleichbleibenden zwei Metallen und wechselnden oxyelektrolytischen Flüssigkeiten die Gröſse seiner elektromotorischen Kraft sich unverändert erhalten muſs, so auch wie die meinige; ihm bleibt unverändert der Contact des gleichen Metallpaares, mir der Unterschied der Oxydirbarkeit der Metalle oder der Contact des gleichen oxydirbareren Metalles mit dem Wasser.

Daſs dieselben zwei Metalle, mit verschiedenen oxyelektrolytischen Flüssigkeiten zur Kette verbunden, dennoch verschiedene Stromintensitäten zeigen, erkläre ich natürlich, wie die Contactisten, d. h. aus dem verschiedenen Leitungswiderstand dieser Flüssigkeiten, oder um meine eigene Sprache zu reden, aus dem verschiedenen Einfluſs, den die mit dem Wasser vergesellschafteten Stoffe auf die Polarisirbarkeit der Wassermolecüle ausüben. Alle Substanzen, welche die Polarisation der Wassermolecüle erleichtern, erhöhen auch die Stromintensität, indem, wie bereits angedeutet, der Grad der Leitungsfähigkeit oder des Leitungswiderstandes einer Materie nichts anderes ist als der Grad der Leichtigkeit oder Schwierigkeit, d. h. der Schnelligkeit oder Langsamkeit, mit der die Theilchen dieser Ma-

Digitized by Google

terie sich elektrisch polarisiren oder depolarisiren lassen. Aus Gründen, die uns noch völlig unbekannt sind, werden die Theilchen des reinen Wassers schwieriger polarisirt und depolarisirt, als diejenigen des säure- oder kalihaltigen Wassers u. s. w. In einer z. B. aus Zink, Platin und reinem Wasser zusammengesetzten Kette wird deshalb eine kleinere Menge der beiden Elektricitäten erst in Spannung treten und dann zur Ausgleichung kommen, als die Menge der Elektricitäten beträgt, welche in der gleichen Zeit zur Entzweiung und Wiedervereinigung gelangen, in einer Kette ebenfalls aus Zink, Platin und Wasser bestehend, welches letztere jedoch mit einem sauren, salzigen u. s. w. Körper vergesellschaftet ist. Unterschied der Stromintensitäten zweier Ketten ist aber gleichbedeutend mit dem Unterschied der Mengen der Elektricitäten, die in diesen Ketten in gleichen Zeiten zur Spannung und Ausgleichung kommen.

Nachdem ich versucht habe zu zeigen, daſs die an Ketten und Säulen auftretenden elektrischen Spannungs- und Strömungserscheinungen, wie auch die Gesetze nach welchen dieselben erfahrungsgemäſs stattfinden, durch meine Hypothese ebenso genügend als durch die Ansicht der Contactisten erklärt werden können, so bleibt mir noch übrig die Gründe anzugeben, welche mich bestimmen, an die Stelle der Volta'schen Lehre eine andere zu setzen.

Möglichst viele Erscheinungen aus möglichst wenigen Ursachen abzuleiten, ist mit Recht ein auf allen Forschungsgebieten befolgter Grundsatz. In Uebereinstimmung mit demselben darf man daher keine eigenthümliche Kraft für das Hervorrufen der Volta'schen Erscheinungen voraussetzen, wenn es möglich ist, letztere auf eine Thätigkeit zurückzuführen, die schon bekannt ist, d. h. deren Annahme dazu dient, ganze Reihen anderartiger Erscheinungen zu erklären.

Als eine solche Kraft sehe ich dasjenige Etwas an, was verschiedenartige Materien bestimmt, zu gleichartig erscheinenden Körpern zusammenzutreten und was man chemische Anziehungskraft zu nennen beliebt hat. Die beiden

Digitized by Google

Gebiete der chemischen und Volta'schen Erscheinungen fallen in der Wirklichkeit so nahe zusammen, daſs der unbefangene Forscher nicht umhin kann, zwischen denselben die innigste Verknüpfung, d. h. ein Verhältniſs zu vermuthen gleich demjenigen, das zwischen Ursache und Wirkung besteht. Eine solche Vermuthung ist in der That auch schon früh ausgesprochen worden, was eben Anlaſs zu dem so lange über den Quell der Volta'schen Elektricität geführten Streit gegeben hat. Niemand kann die Verdienste, welche der Begründer der Contacttheorie um die Wissenschaft sich erworben, höher anschlagen, als ich es thue; dieſs verhindert mich aber nicht der Meinung zu seyn, daſs der italienische Physiker viel zu wenig Chemiker, oder vielmehr, daſs die Chemie zur Zeit Volta's noch nicht weit genug vorgerückt war, als daſs er oder seine Zeitgenossen eine richtige Einsicht hätten haben können in den Zusammenhang, welcher zwischen den chemischen und elektrischen Erscheinungen besteht. Die von dem groſsen Naturforscher aufgestellte Theorie der Säule konnte daher, trotz des eminenten Scharfsinnes ihres Urhebers, nicht anders als unvollkommen, lückenhaft und theilweise irrig seyn.

In wenigstens eben so groſse Irrthümer verfielen aber auch diejenigen, welche, den Metallen die Fähigkeit absprechend, durch gegenseitige Berührung in entgegengesetzt elektrische Zustände sich zu versetzen, behaupteten: es liege die Ursache des hydroelektrischen Stromes in der chemischen Verbindung eines der Metalle der Kette oder Säule mit einem Bestandtheil des feuchten Leiters, z. B. in der wirklichen Oxydation eines solchen Metalles, welche Oxydation der Zeit nach dem Auftreten des Stromes vorausgehe.

Die Contactisten hatten Unrecht, daſs sie die chemische Anziehung nicht als elektromotorische Kraft anerkannten, und die Vertheidiger der chemischen Theorie täuschten sich, indem sie behaupteten, daſs der Störung des elektrischen Gleichgewichtes einer Kette oder Säule immer ein

che-

Digitized by Google

chemischer Act der Verbindung oder Trennung innerhalb dieser Vorrichtungen oder Stromerscheinung vorausgehen müſste und daſs die in der geschlossenen Säule oder Kette wirklich stattfindenden chemischen Vorgänge nicht die Wirkung (wie dieſs die Contactisten mit Recht annehmen) sondern die Ursache des Stromes seyen.

Ich glaube, daſs die Zeit zum Abschlieſsen eines Vergleichs zwischen den beiden Rivaltheorien des Voltaismus gekommen ist, denn es liegen jetzt den Streitenden so viele klar redende Thatsachen vor, daſs ihrer Autorität jeder Forscher sich gern unterwerfen wird, dem es mehr um den Besitz der Wahrheit, als um das Aufrechterhalten seiner bisherigen Meinung zu thun ist, der mit andern Worten mehr Wahrheitsliebe als Eitelkeit und Eigenliebe hat. Was mich selbst betrifft, so stehe ich gar nicht an, offen und unverholen zu bekennen, daſs ich früher im Sinne der chemischen Theorie Manches vertheidigte, was ich jetzt als Irrthum Preis gebe und umgekehrt gewisse Behauptungen der Contactisten als irrthümlich betrachtete, welche ich nun für vollkommen begründet halte.

Nach dieser Abschweifung komme ich endlich zur summarischen Beantwortung der Frage: warum ich, trotz des sogenannten Volta'schen Fundamentalversuches [1]) und anderer Vorzüge der Volta'schen Lehre, dennoch der von mir aufgestellten Theorie den Vorrang einräume. Meine Antwort lautet, wie folgt:

1. Weil die Contactshypothese absieht und absehen muſs, als von einer elektromotorischen Ursache, von allen chemischen Beziehungen der Stoffe zu einander, welche in die Zasammensetzung einer hydroelektrischen Kette oder Säule eingehen; während andererseits die Erfahrung lehrt, daſs in allen bis jetzt beobachteten Fällen zwischen den Volta'schen Erscheinungen hydroelektrischer Vorrichtungen und dem chemischen Verhalten ihrer Bestandtheile zu einander eine innige Beziehung stattfindet.

1) Ueber diesen Versuch behalte ich mir vor in einem spätern Aufsatz zu reden.

Digitized by Google

2. Weil aus den chemischen Beziehungen der Bestandtheile hydroelektrischer Combinationen zu einander immer mit Sicherheit vorausgesagt werden kann, in welchem Sinne die Polarisation oder Spannung derselben erfolge, welche relative Stärke sie haben, in welcher Richtung der Strom in geschlossenen Ketten sich bewegen werde u. s. w., während die Contactshypothese keine solche Anhaltspunkte hat und die eben bezeichneten Verhältnisse immer erst durch den Versuch in neu construirten Ketten ermitteln muſs.

3. Weil endlich die Contactshypothese zum Behufe der Erklärung der Volta'schen Erscheinungen eine neue Kraft voraussetzt und zwar eine Kraft, deren Wirkungsgröſse in gar keinem endlichen Verhältnisse zur Gröſse der Massen der Materien steht, in denen man sie (die Kraft) wirksam seyn läſst, eine Kraft also, welcher man ununterbrochene Arbeit zumuthet, ohne daſs ihr gestattet wäre, sich je zu erschöpfen; während dagegen die chemische Theorie aus einer schon durch anderweitige Wirkungen bekannten Kraft auch die Volta'schen Erscheinungen entspringen und dieselbe nach bekannten Gesetzen wirken läſst. Aus diesen Gründen ziehe ich meine Erklärungsweise der Contactshypothese Volta's und seiner Nachfolger ganz entschieden vor und bin der Meinung, daſs jene mehr als diese dem jetzigen Stand der Wissenschaft genüge. Indem ich aber eine solche Meinung hege, gebe ich nicht nur gerne zu, sondern bin selbst auf das lebhafteste davon überzeugt, daſs auch der von mir gemachte Erklärungsversuch noch sehr weit von einer vollkommenen Theorie des Voltaismus entfernt ist; denn nur zu deutlich sehe ich es ein, daſs nicht eher von der Aufstellung einer solchen Theorie ernsthaft die Rede seyn kann, vor Allem das Wesen der Elektricität und deren Beziehungen zum Chemismus unendlich viel genauer gekannt und tiefer erforscht seyn müssen, als dieſs gegenwärtig der Fall ist.

Basel im Juli 1849.

Digitized by Google

II. *Ueber die endosmotischen Aequivalente und die endosmotische Theorie; von C. Ludwig in Marburg.*

(Aus Henle und Pfeifer's Zeitschrift für rationelle Medicin VIII. Bd. 1. Heft., vom Hrn. Verfaſser im Auszuge mitgetheilt).

Die bei den folgenden Diffusionsversuchen angewendete Untersuchungsmethode unterscheidet sich von der Jolly'schen nicht wesentlich [1]). — Die Harnblase des Schweins wurde nach der Vorschrift gerade so auf die Röhre gebunden, und auf ähnliche Weise auch ihre Dichtigkeit geprüft; statt in die Luft, wurde das mit Wasser gefüllte Rohr in ein Gefäſs mit Wasser gestellt, so daſs ein Niveauunterschied von einigen Zollen blieb. Indem man hiedurch die Tropfenspannung vermied, konnte man sicher seyn, daſs die Ursache des langsamen Sinkens der Flüssigkeit in dem Widerstande der Membran lag. Es wurden nur solche Hautstücke gewählt, bei welchen ein mehrzölliger Druck in 24 Stunden kein merkliches Sinken veranlaſste. Um dasselbe Hautstück zu recht vielen Versuchen benutzen zu können, und um es zu Beginn jedes neuen Versuchs in gleichem Zustand anzuwenden, wurde es nach jedem Versuch mit der entleerten Röhre 24 Stunden in destillirtes Wasser gehängt, und dann an der Luft getrocknet. Wenn sich die ersten Spuren oder nur der Verdacht eines faden Geruchs einstellten, wurde Rohr und Blase wiederholt in Alkohol gelegt. Durch diese Vorsichtsmaſsregeln ist es gelungen 16 Membranstücke $2\frac{1}{2}$ Monat hindurch, während deren sie fortdauernd im Gebrauche waren, in allen ihren Eigenschaften und namentlich in der zu erhalten, daſs sie dieselben endosmotischen Erscheinungen veranlassen.

Um die äuſsere Flüssigkeit zu allen Zeiten gleich zu erhalten, wurden bei destillirtem Wasser die Regeln von Jolly

1) Siehe das vorhergehende Heft dieser Annalen.

Digitized by Google

angewendet; gebrauchte man Salzlösungen als äuſsere Flüssigkeit, so wurde ihre Menge so bedeutend genommen, daſs die Veränderung, welche in ihrer Zusammensetzung durch den jeweiligen endosmotischen Strom eintreten muſste, in die Gränzen der analytischen Fehlerquellen, d. h. in die $\frac{1}{100}$ — $\frac{1}{1000}$ eines Procents fielen.

In einzelnen Fällen, in welchen mit constanter innerer und äuſserer Concentration gearbeitet werden sollte, wurde in das Innere der Röhre eine beträchtliche Menge von krystallisirtem Salz gelegt, und das Rohr schon eher dem endosmotischen Strom entzogen, als alles Salz gelöst war. Es leistet dieses Mittel bei den angewendeten Salzen — $Na\,Cl$ u. $Na\,\ddot{S} + 10\,Aq$ — nur für Kochsalz in weitere Temperaturgränzen, für Glaubersalz nur in engeren das Verlangte. In der That wurde aber in so engen Gränzen gearbeitet, daſs auch für Glaubersalz die Methode zum Ziele führte. — In allen Fällen wurde der endosmotische Strom eher unterbrochen, ehe die Zusammensetzung der äussern und innern Flüssigkeit gleich geworden war.

Um die Verdunstung zu verhüten, wurden die Röhren leicht verkorkt und dann folgendermaſsen aufgestellt. Mittelst eines gerollten Papiers wurden sie in runde Löcher eines starken Bretts gehängt; dieses Brett benutzte man als Deckel des Gefäſses mit der äuſseren Flüssigkeit und es konnten nun die in den Löchern verschiebbaren Röhren nach Belieben tief in die Flüssigkeit eingesenkt werden. Um die Röhren legte man auf das Brett eine dicke Lage ausgeschnittenen und täglich mehrmals befeuchteten Löschpapiers und stülpte auf dieses eine Glasglocke, so daſs die Röhren mit ihren verkorkten Enden in einen fortwährend mit Wasser gesättigten Raum ragten.

Die Einflüsse der Temperatur wurden dadurch eliminirt, daſs man jedesmal gleichzeitig 4 Röhren, in denen Flüssigkeiten von verschiedenen Concentrationen enthalten waren, dem Versuche unterwarf, resp. in dasselbe Brett und demnach in dieselbe äuſsere Flüssigkeit setzte.

Es versteht sich von selbst, daſs man so oft wie möglich

Digitized by Google

den Niveauunterschied der innern und äuſsern Flüssigkeit ausglich.

Die Wägungen endlich suchte ich dadurch genauer zu erhalten, daſs jedesmal vor dem Einsetzen das trockene Rohr tarirt, und jedesmal nach Beendigung des Versuchs auch das mit Löschpapier auſsen und innen wohl aber rasch getrocknete Rohr leer zurückgewogen wurde.

Die absolute Menge der zu Ende des Versuchs in der Röhre befindlichen festen Substanz wurde bei Lösungen aus dem durch Eintrockenen bestimmten Procentgehalt und bei Gegenwart von Krystallen durch Eintrockenen des wiederholt ausgewaschenen Inhalts bestimmt.

Man darf sich aber nicht verhehlen, daſs trotz aller Vorsicht der Methode und Arbeit, die Fehlergränzen für das Salz in die Mgr., für die Flüssigkeit in die Cgr. fallen. Die Fehlerquellen liegen in dem Beschlagen der Röhren, der Verdunstung von der äuſseren Hautfläche beim Wiegen, in den Fehlern bei Bestimmung des Procentgehalts; namentlich bedaure ich jetzt, aus einem groſsen Vorrath käuflichen $\dot{Na}\,\dddot{S} + 10\,Aq$ mir die Stücke zu den Versuchen mit krystallisirtem Salz ausgewählt zu haben; vier Analysen seines Wassergehalts differirten in dem $\frac{1}{10}$ der Procente, wodurch schon bedeutendere Abweichungen in der Berechnung der von mir angewendeten Mengen eintraten. Offenbar enthielten die Krystalle noch Mutterlauge. Alle diese Fehler sind aber noch nicht so bedeutend, um wesentliche Aenderungen in den wahren Resultaten zu verdecken.

Wir fügen hier sogleich unsere Beobachtungen, die auf diese Weise erhalten wurden, an.

I. Versuchsreihe mit Glaubersalz.

Rohr.	Dauer in Stund.	Temperatur nach Reaumur.	Concentration der ursprüngl. Flüssigkeiten äuſsere.	innere.	Concentrat. der innern Flüssigk. zu Ende des Versuchs.	Mengen in Gr. des ausgetreten. Salzes.	des eingetreten. Wassers.	Verhältnisszahl.
VII.	119	0,25°	0,920 %	2,010 %	1,120 %	0,166	2,720	1:16,3
VII.	187	2°	0,904 %	[1] $\dot{Na}\dddot{S}$ kryst.	2,421 %	1,770	22,185	1:12,5
VII.	113	5°	0,0 %	5,084 %	0,428 %	0,587	18,743	1:31,9
VII.	138,0	6,5°	0,0 %	5,084 %	0,428 %	0,772	16,229	1:21,0
VIII.	119,0	0,25°	0,920 %	5,23 %	1,212 %	0,483	9,532	1:19,7
VIII.	187,0	2°	0,904 %	$\dot{Na}\dddot{S}$ kryst.	1,422 %	1,455	25,698	1:17,5
VIII.	113,0	5°	0,0 %	5,084 %	0,392 %	0,582	24,588	1:42,2
VIII.	138,0	6,5°	0,0 %	5,084 %	0,403 %	0,823	23,129	1:28,1
IX.	119,0	0,25°	0,920 %	$\dot{Na}\dddot{S}$ kryst.	1,308 %	0,907	12,861	1:10,0
IX.	187,0	2°	0,904 %	5,230 %	1,055 %	0,546	8,802	1:16,1
IX.	113,0	3°	0,0 %	$\dot{Na}\dddot{S}$ kryst.	1,125 %	1,691	36,088	1:23,2
IX.	138,0	6,5°	0,0 %	$\dot{Na}\dddot{S}$ kryst.	0,732 %	1,913	27,181	1:14,2
X.	124,0	0,25°	0,920 %	5,23 %	1,395 %	0,574	7,944	1:13,9
X.	188,0	2°	0,904 %	5,23 %	1,142 %	0,661	9,423	1:14,2
X.	116,0	5°	0,0 %	$\dot{Na}\dddot{S}$ kryst.	0,418 %	1,225	20,703	1:16,0
X.	140,5	6,5°	0,0 %	[2] $\dot{Na}\dddot{S}$ kryst.	1,242 %	2,551	25,280	1: 9,9
XI.	186	0°	1,015 %	$\dot{Na}\dddot{S}$ kryst.	1.296 %	1,320	6,964	1: 5,2
XI.	160,0	6°	1,811 %	5,084 %	2,273 %	0,411	2,218	1: 5,3
XI.	287	6°	4,64 %	$\dot{Na}\dddot{S}$ kryst.	4,787 %	2,207	11,543	1: 5,2
XI.	89,5	6,5°	0,0 %	$\dot{Na}\dddot{S}$ kryst.	5,786 %	4,198	24,806	1: 5,9
XI.	111,0	8°	0,0 %	5,358 %	0,178 %	0,952	7,883	1: 8,2
XI.	120,0	8,5°	0,0 %	1,028 %	0,030 %	0,243	5,922	1:24,3
XII.	187,0	0°	1,015 %	$\dot{Na}\dddot{S}$ kryst.	1,313 %	0,974	5,147	1: 5,2
XII.	160,0	6°	1,811 %	5,084 %	2,265 %	0,433	2,331	1: 5,3
XII.	287	6°	4,64 %	$\dot{Na}\dddot{S}$ kryst.	5,067 %	2,962	15,788	1 : 5,3
XII.	89,5	6,5°	0,0 %	$\dot{Na}\dddot{S}$ kryst.	3,225 %	4,638	25,883	1: 5,5
XII.	111,0	8°	0,0 %	5,359 %	0,218 %	1,155	9,318	1 : 8,0
XII.	120,0	8,5°	0,0 %	1,028 %	0,029 %	0,254	5,980	1:23,5
XIII.	186,5	0°	1,15 %	5,230 %	1,324 %	0,535	2,901	1: 5,4

1) Bei dieser Temperatur lösen sich ungefähr 5 — 6 % wasserfreies $\dot{Na}\dddot{S}$.

2) Bei dieser Temperatur lösen sich 6 — 7 % wasserfreies $\dot{Na}\dddot{S}$.

Digitized by Google

Rohr.	Dauer in Stund.	Temperatur nach Reaumur.	Concentration der ursprünglichen Flüssigkeiten äuſsere.	innere.	Concentrat. der innern Flüssigk. zu Ende des Versuchs.	Mengen in Gr. des ausgetreten. Salzes.	des eingetreten. Wassers.	Verhältnisszahl.
XIII.	183,5	0°	1,212·\.	$\dot{Na}\dddot{S}$ kryst.	1,274·\.	1,664	8,777	1 : 5,3
XIII.	160,0	6°	1,811·\.	$\dot{Na}\dddot{S}$ kryst	2,211·\.	1,566	8,484	1 : 5,4
XIII.	287,5	6°	4,64·\.	5,358·\.	4,720·\.	0,091	0,398	1 : 4,3
XIII.	89,5	6,5°	0,0·\.	5,358·\.	0,167·\.	0,878	7,305	1 : 8,3
XIII.	111,0	8°	0,0·\.	$\dot{Na}\dddot{S}$ kryst.	1,807·\.	5,447	37,156	1 : 6,8
XIII.	120,0	8,5°	0,0·\.	1,028·\.	0,038·\.	0,216	5,087	1 :23,6
XIV.	187	0°	1,015·\.	5,23·\.	1,288·\.	0,561	2,899	1 : 5,1
XIV.	183	0°	1,212·\.	$\dot{Na}\dddot{S}$ kryst.	1,680·\.	2,422	12,309	1 : 5,0
XIV.	160	6°	1,811·\.	$\dot{Na}\dddot{S}$ kryst.	2,383·\.	2,337	12,245	1 : 5,2
XIV.	90,5	6,5°	0,0·\.	5,358·\.	0,334·\.	0,874	6,535	1 : 7,4
XIV.	111,0	8°	0,0·\.	$\dot{Na}\dddot{S}$ kryst.	1,463·\.	5,597	36,813	1 : 6,5
XIV.	120,0	8,5°	0,0·\.	1,028·\.	0,031·\.	0,225	4,779	1 :21,2
XV.	233	0°	2,880·\.	$\dot{Na}\dddot{S}$ kryst.	3,324·\.	1,329	7,286	1 : 5,4
XV.	138	4°	2,726·\.	5,084·\.	2,833·\.	0,268	1,377	1 : 5,1
XV.	116	7°	0,0·\.	5,084·\.	0,185·\.	0,787	7,999	1 :10,1
XV.	90	6°	0,0·\.	$\dot{Na}\dddot{S}$ kryst.	3,219·\.	3,039	16,979	1 : 5,5
XV.	70	5°	0,0·\.	$\dot{Na}\dddot{S}$ kryst. (6,455·\.)	6,455·\. (noch Kryst.)	2,118	12,459	1 : 5,8
XV.	112	7°	0,0·\.	1,028·\.	0,048·\.	0,149	3,355	1 :22,5
XVI.	233	0°	2,880·\.	$\dot{Na}\dddot{S}$ kryst.	2,991·\.	0,988	5,648	1 : 5,7
XVI.	138	4°	2,726·\.	5,084·\.	2,739·\.	0,282	1,512	1 : 5,3
XVI.	116,5	7°	0,0·\.	5,084·\.	0,177·\.	0,751	7,896	1 :10,5
XVI.	90,0	6°	0,0·\.	$\dot{Na}\dddot{S}$ kryst.	3,844·\.	2,898	16,859	1 : 5,8
XVI.	70	5°	0,0·\.	1,028·\.	0,162·\.	0,148	3,203	1 :21,6
XVI.	112	7°	0,0·\.	$\dot{Na}\dddot{S}$ kryst.	noch $\dot{Na}\dddot{S}$ kryst. enthalt.	3,615	24,416	1 : 6,7
XVII.	233	0°	2,880·\.	5,23·\.	2,950·\.	0.311	1,618	1 : 5,2
XVII.	138	4°	2,726·\.	$\dot{Na}\dddot{S}$ kryst.	2,979·\.	1,240	6,533	1 : 5,2
XVII.	116,5	7°	0,0·\.	$\dot{Na}\dddot{S}$ kryst.	0,564·\.	3,210	19,184	1 : 5,9
XVII.	90,0	6°	0,0·\.	5,084·\.	0,259·\.	0,820	7,107	1 : 8,6
XVII.	70,0	5°	0,0·\.	$\dot{Na}\dddot{S}$ kryst.	Noch $\dot{Na}\dddot{S}$ kryst.	2,914	16,792	1 : 5,7
XVII.	112	7°	0,0·\.	1,028 .	0,066·\.	0,199	4,596	1 :23,1
XVIII.	233	0°	2,880·\.	5,23·\.	2,951·\.	0,290	1,490	1 : 5,1

Digitized by Google

Rohr.	Dauer in Stund.	Temperatur nach Reaumur.	Concentration der ursprünglichen Flüssigkeiten äuſsere.	innere.	Concentrat. der innern Flüssigk. zu Ende des Versuchs.	Mengen in Gr. des ausgetreten. Salzes.	des eingetreten. Waſsers.	Verhältniſszahl.
XVIII.	138	4°	2,726 %	Na $\dddot{S}$ kryst.	3,487 %	1,551	8,170	1 : 5,2
XVIII.	116	7°	0,0 %	Na $\dddot{S}$ kryst.	0,351 %	2,859	17,203	1 : 6,0
XVIII.	190,0	6°	0,0 %	5,084 %	0,322 %	0,988	8,306	1 : 8,5
XVIII.	70	5°	0,0 %	1,028 %	0,111 %	0,171	4,360	1 :25,4
XVIII.	112	7°	0,0 %	Na $\dddot{S}$ kryst.	Noch Na $\dddot{S}$ kryst.	5,120	28,920	1 : 5,6

II. Versuchsreihe mit Kochsalz.

Rohr.	Dauer in Stund.	Temperatur nach Reaumur.	Concentration der ursprünglichen Flüssigkeiten. innere.	äuſsere	Procentgehalt d. innern Flüssigk. zu Ende des Versuchs.	Mengen in Gr. des ausgetreten. Salzes.	des eingetreten. Waſsers.	Verhältniſszahl.
VII.	234	9°	Na Cl kryst.	22,6 %	23,007 %	1,677	9,463	1:5,7
VII.	68	9,75°	Na Cl kryst.	0,0 %	1,907 %	9,133	31,733	1:3,4
VIII.	234	9°	Na Cl kryst.	22,6 %	22,934 %	2,086	13,002	1:6,2
VIII.	68	9,75°	Na Cl kryst.	0,0 %	0,842 %	8,291	33,681	1:4,0
IX.	234	9°	Na Cl kryst.	22,6 %	23,361 %	2,665	13,710	1:5,1
IX.	68	9,75°	2,006 %	0,0 %	0,358 %	0,511	1,858	1:3,6
X.	234	9°	Na Cl kryst.	22,6 %	23,135 %	1,302	9,235	1:7,0
X.	68	9,75°	2,006 %	0,0 %	0,440 %	0,589	1,864	1:3,1
XV.	141	8°	Na Cl kryst.	5,0 %	5,327 %	7,642	27,416	1:3,3
XV.	147	8,5°	10,044 %	5,0 %	5,314 %	1,128	2,811	1:2,4
XV.	114	8,75°	2 006 %	0,0 %	0,211 %	0,521	0,615	1:1,1
XVI.	141	8°	Na Cl kryst.	5,0 %	11,924 %	7,363	27,097	1:3,6
XVI.	147	8,5°	10,044 %	5,0 %	5,343 %	1,202	3,109	1:2,5
XVI.	114	8,75°	2,006 %	0,0 %	0,235 %	0,567	0,732	1:1,1
XVII.	141	8°	10,044 %	5,0 %	5,055 %	1,008	2,573	1:2,4
XVII.	147	8,5°	Na Cl kryst.	5,0 %	5,313 %	6,671	22,605	1:3,3
XVII.	114	8,75°	Na Cl kryst.	0,0 %	0,504 %	9,899	30,297	1:3,0
XVIII.	141	8°	10,044 %	5,0 %	5,102 %	0.950	2,366	1:2,4

Digitized by Google

Rohr.	Dauer in Stund.	Temperatur nach Reaumur.	Concentration der ursprünglichen Flüssigkeiten		Procentgehalt der innern Flüssigk. zu Ende des Versuchs.	Mengen in Gr.		Verhältniſszahl.
			innere.	äuſsere.		des ausgetreten. Salzes.	des eingetreten. Wassers.	
XVIII.	147	8,5°	Na Cl kryst.	5,0%	5,340%	7,378	25,935	1:3,5
XVIII.	111	8,75°	Na Cl kryst.	0,0%	0,543%	6,557	23,237	1:2,5
XIX.	90	6°	Na Cl kryst.	14,329%	15,990%	3,608	15,210	1:4,2
XIX.	142	8°	25,066%	14,340%	15,077%	1,665	4,629	1:2,7
XIX.	116	8,25°	Na Cl kryst.	0,0%	1,780%	9,337	30,431	1:3,2
XIX.	144	8°	4,920%	0,0%	0,204%	0,884	1,291	1:1,4
XIX.	432	8°	Na Cl kryst.	22,5%	22,809%	4,342	21,305	1:4,9
XX.	90	6°	Na Cl kryst.	14,329%	n. Kryst.	2,500	11,678	1:4,5
XX.	142	8°	25,066%	14,340%	15,266%	1,723	5,549	1:3,2
XX.	116	8,25°	Na Cl kryst.	0,0%	10,061%	6,711	29,324	1:4,3
XX.	144	8°	4,920%	0,0%	0,275%	0,959	1,384	1:1,4
XX.	432	8°	Na Cl kryst.	22,5%	24,205%	3,506	18,959	1:5,4
XXI.	90	6°	16,930%	14,952%	14,952%	0,295	0,865	1:2,9
XXI.	142	8°	Na Cl kryst.	14,340%	16,474%	5,048	22,749	1:4,5
XXI.	116	8,25°	4,920%	0,0%	0,227%	0,917	1,482	1:1,6
XXI.	144	8°	Na Cl kryst.	0,0%	1,619%	8,141	29,221	1:3,5
XXI.	432	8°	Na Cl kryst.	22,5%	22,825%	4,085	21,690	1:5,3
XXII.	90	6°	16,930%	14,329%	14,967%	0,332	0,781	1:2,6
XXII.	142	8°	Na Cl kryst.	14,340%	15,290%	5,121	22,623	1:4,4
XXII.	116	8,25°	4,920%	0,0%	0,196%	0,957	1,378	1:1,4
XXII.	144	8°	Na Cl kryst.	0,0%	1,578%	10,542	37,031	1:3,5
XXII.	432	8°	Na Cl kryst.	22,5%	22,545%	3,590	19,778	1:5,5

Die einfachste Analyse der Resultate dieser Tabelle zeigt, daſs das sogenannte endosmotische Aequivalent bei gleichen Temperaturen für dieselben Stoffe keine *constante*, sondern eine *variable* Gröſse darstellt. Aus beiden Versuchsreihen, der mit Kochsalz sowohl, wie der mit Glaubersalz, geht ganz constant hervor, *daſs das endosmotische Aequivalent eine von dem Concentrationsgrad der Flüssigkeiten abhängige Gröſse ist.* Das Gesetz dieser Abhängigkeit gestaltet sich aber für jedes Salz anders. Man ersieht dieses am besten, wenn man sich gebräuchlicher Weise das endosmotische Aequivalent als eine Curve verzeichnet denkt, die in ein Coordinatensystem getragen ist, dessen x den Procentgehalt der innern Flüssigkeit, und dessen y das endosmo-

Digitized by Google

tische Aequivalent für einen bestimmten Procentgehalt angiebt. Wir denken uns den Coordinatenanfangspunkt auf 0 %. gelegt. Die Curve des *Glaubersalz*äquivalents in den Gränzen der schwächsten Lösung bis zu der von 1 %. fällt sehr rasch ab, so daſs bei einem geringen Wachsen von x das y bedeutend annimmt. In den Gränzen von 1 — 6 %. scheint sie sich dagegen, mit einigen Ausnahmen, der Achse des y annähernd parallel anzuschlieſsen, so daſs hier y als Constante betrachtet werden kann. — Von einiger, aber untergeordneter, in ihren Gründen später zu erläuternder Bedeutung erscheint auch der Concentrationsgrad der äuſseren Flüssigkeit; es gestaltet sich nämlich in vielen Fällen eine etwas andere Form des Anfangsstückes der Curve, wenn man statt einer Salzlösung destillirtes Wasser als äuſsere Flüssigkeit anwendet; es tritt auch noch bei höherem Procentgehalt, als bei dem oben bezeichneten, eine Neigung der Curve zum Absteigen hervor. — Eine ganz andere Curve kommt für das Aequivalent des *Kochsalzes* zum Vorschein. Indem sie auch hier unverkennbar vom Concentrationsgrad abhängt, ist ihre Lage derjenigen des Glaubersalzes geradezu entgegengesetzt. Bei einer höheren Concentration der inneren Flüssigkeit treten für kleinere Salzgröſsere Wassermengen über, während für eine niedere Concentration der Unterschied zwischen den ausgetauschten Gewichten mehr und mehr verschwindet. Es entfernt sich, um es mit einem Worte zu sagen, bei dem Glaubersalz mit abnehmender Concentration der Flüssigkeiten das endosmotische Verhältniſs von der Einheit, während es sich beim Kochsalz ihr nähert. — Das Gesetz der Curve auf dem eingeschlagenen Wege genauer zu ermitteln, halte ich, aus später zu entwickelten Gründen, für unthunlich.

Vergleichen wir dieses Resultat mit dem von **Jolly** erworbenen, so bestätigt sich zunächst die Thatsache der specifischen Wirkung der einzelnen Salze, indem Flüssigkeiten von verschiedener Natur aber gleichem Procentgehalt eine durchaus andere Verhältniſszahl bieten. — Es besteht dagegen eine wesentliche Differenz in den Resultaten der

Digitized by Google

Jolly'schen Untersuchung und der meinigen darin, daſs die Gröſse, welche Jolly für jede Zeit der Versuchsdauer constant setzte, von mir variabel gefunden wurde.

Bei der bekannten Genauigkeit Jolly's und seiner Aufmerksamkeit auf die Methodik müſste die Abweichung meiner Beobachtungen mit Miſstrauen betrachtet werden, wenn in der That seine Versuche hinreichend zahlreich und hinreichend variirt wären. Mit Glaubersalz hat er nur zwei den meinen vergleichbare Versuche angestellt, die denn auch wirklich, wenn auch nicht gerade sehr auffällig, meine Behauptungen unterstützen; es findet sich in seinem siebenten Rohr in zwei Versuchen das endosmotische Aequivalent einmal = 12, als er den Strom bei einer Concentration der innern Flüssigkeit von 1,18% beginnen lieſs und das andere Mal = 11, wo im Beginn der Procentgehalt der innern Flüssigkeit zwischen 4—5% fiel. Eben so wenig zahlreich sind die vergleichbaren Versuche mit Kochsalz; in 2 den meinigen ähnlichen findet man allerdings das endosmotische Aequivalent gleich; es begann aber auch der eine Versuch mit einer Concentration von 27% und der andere mit einem Procentgehalt von 23,8. Man wird zugeben, daſs die Gränzen und Zahlen der Beobachtung zu gering sind um eine Einsicht in die von mir erworbenen Thatsachen zu gestatten.

Die nothwendige Folge dieser Versuche ist die Unanwendbarkeit der Jolly'schen Formel, die in einer so eleganten und scharfen Weise den wahren Ausdruck der Thatsache zu enthalten schien. Die Möglichkeit der Integration seiner Differenzialgleichung verschwindet natürlich, wenn β selbst wieder als eine nicht näher zu bestimmende Function von x erscheint. Da dieses aber in Wirklichkeit durch die obigen Fundamentalversuche erwiesen ist, so wird die Formel mit ihren Folgerungen vorerst unbrauchbar, selbst wenn man im Uebrigen ihre Richtigkeit zugäbe.

Die nächste Aufgabe bestünde also darin, das Gesetz für alle Veränderungen des β in der erwähnten Gleichung aufzuhellen, was natürlich nur durch eine Analyse der Erscheinungen, welche in der Blase vor sich gehen, möglich

ist. -- Von den 4 zur Erklärung derselben aufgestellten und neuerlichst noch vertheidigten Hypothesen scheint mir nur die von Brücke [1]) theoretisch unangreifbar. Indem sie zwei getrennte Schichten in einem Capillarraum annimmt, von denen die eine Wasser, die andere Wasser und Salz enthält, erklärt sie alle die Möglichkeiten, die in der That eintreten. Unverkennbar liegt aber in ihr eine andere Schwierigkeit. Es erscheint nämlich unwahrscheinlich, daſs bei Gegenwart von Salzen in einer Membran eine Schicht destillirten Wassers an den Porenwandungen liegen solle. Darum ist sie trotz ihrer Genialität wohl nicht zur Geltung gekommen, und es bedurfte *neuer* Versuche zu ihrem Beweise, um so mehr da diese Brücke wohl für Oele und Glas, aber nicht für Salze, Wasser und Membranen beigebracht hatte.

Wenn in der That in den Thierblasen sich Schichten finden, welche sich mit Wasser und nicht mit Salzlösungen tränken, so müssen, wenn man in einer Lösung von bestimmtem und gleichbleibendem Procentgehalt sich eine Blase hat imbibiren lassen, im Innern derselben immer Flüssigkeiten von niedrigerer Concentration enthalten seyn, als auſserhalb. Diese nächste Voraussetzung für Brücke's Hypothese ist in der That richtig.

Um den Procentgehalt der imbibirten Flüssigkeit zu bestimmen, verfährt man so, daſs man das bekannte Gewicht der bei 100° C. getrockneten Haut von dem Gewicht der mit Löschpapier abgetrockneten imbibirten und der bei 100° C. getrockneten imbibirten abzieht. Man hat hierdurch alle Data. Der Ausführung dieses einfachen Gedankens bieten sich aber mancherlei Schwierigkeiten. — Zuerst kann man eine Schweinsblase nie ganz auswaschen. Legt man sie Tage lang ins Wasser, preſst sie wiederholt, trocknet sie — um die Fäulniſs zu verhüten — und wäscht sie wiederum aus: immer enthält das Waschwasser noch Spuren von verbrennlicher Substanz. Sie setzt sich im feuchten Zustand fortwährend um. Recht rein und so rein, daſs

1) Ann. Bd. 58. S. 77.

kein Schaden für die Versuche erwächst, erhält man sie durch mehrtägiges Auswaschen in Wasser bei darauf folgendem mehrtägigen bis mehrwöchigen Liegen in concentrirtem Alkohol, wiederholtes Auswaschen in Wasser und Pressen. — Viel schädlicher dem Versuche als die geringen Mengen ausgezogener Flüssigkeit sind die abgestoſsenen Epitheliumsschuppen; sie fallen fast fortwährend und unter Umständen in so groſser Menge von der Blase in die Imbibitionsflüssigkeit, daſs dadurch ganz auffallende Fehler entstehen würden, wenn man sie vernachlässigte. Man muſs dann durch Abdampfen Trocknen und Wägen, Verbrennen und Wägen den Gehalt der Imbibitionsflüssigkeit an organ. Substanz bestimmen und zum Gewicht der Blase addiren. Es gelingt in vielen Fällen auch dieses Abschuppen zum Unmerklichen herab zu drücken, wenn man die Blase, nachdem sie so weit wie thunlich ausgewaschen ist, mehrere Wochen anhaltend scharf trocknet; es scheint dadurch die Adhäsion des Epitheliums (wie der Elasticitätscoëfficient der ganzen Membran) auffallend zu wachsen. — Das Trocknen der Blase erfordert noch besondere Aufmerksamkeit. Ehe man die ausgewaschene Blase in höherer Temperatur trocknet, muſs man sie in warmer Luft oder im gesperrten Raume mit CaCl lufttrocken gemacht haben; man würde bei unmittelbarem Trocknen der feuchten Substanz in höherer Temperatur eine Leimbildung anbahnen. Da die Membran das hygroskopische Wasser sehr festhält, so muſs man sie im Kochsalzbad trocknen und den mit einer aufgeschliffenen Platte bedeckten Tiegel im *leeren Raum* erkalten lassen, weil die Blasen vermöge ihrer ganz auſserordentlichen Hygroskopicität dem CaCl kryst. und der engl. Schwefelsäure Wasser entziehen.

Auf diesem Wege erhielt man

I. Imbibitionsfähigkeit der Harnblase des Schweins für $\dot{Na}\dddot{S}$.

1) Imbibitionslösung = 7,221·. $\dot{Na}\dddot{S}$

Trockene Blase	= 4,123 gr.
Aufgenommene Flüssigkeit	= 4,533 -

Digitized by Google

	Rückstand	= 0,201 gr.
	Flüssigkeit in der Membran	= 4,43 %.

2) Imbibitionsflüssigkeit von 5,069 %.

a.	Trockene Blase	= 3,268 gr.
	Aufgenommene Flüssigkeit	= 4,525 -
	Rückstand	= 0,172 -
	Flüssigkeit in der Membran	= 3,80 %.
b.	Trockene Blase	= 3,770 gr.
	Aufgenommene Flüssigkeit	= 5,109 -
	Rückstand	= 0,168 -
	Flüssigkeit in der Membran	= 3,28 %.

3) Imbibitionsflüssigkeit von 4,995 %.

a.	Trockene Blase	= 8,296 gr.
	Aufgenommene Flüssigkeit	= 8,431 -
	Rückstand	= 0,336 -
	Flüssigkeit in der Membran	= 3,986 %.
b.	Trockene Blase	= 6,809 gr.
	Aufgenommene Flüssigkeit	= 7,828 -
	Rückstand	= 0,276 -
	Flüssigkeit in der Membran	= 3,526 %.

Zur Controle dieser Bestimmungen dürfte ein anderer Weg nicht verabsäumt werden. Wenn man noch die absolute Menge der Imbibitionsflüssigkeit vor dem Versuche, und den Procentgehalt derselben nach dem Versuche bestimmt, so kennt man die absoluten Mengen des ursprünglichen, weggenommenen und zurückbleibenden Salzes und Wassers. Diese Controle, für 3 *a* und *b* ausgeführt, ergab:

Für 3 *a.*	Die Menge der Imbibitionsflüssigkeit	=	99,750 gr.
	Enthält (nach 4,995 %.) an $\dot{Na}\dddot{S}$	=	4,983 -
	Nach dem Versuche bleiben, nach Abzug der imbibirten Flüssigkeit	=	91,319 -
	Ihr Procentgehalt beträgt nach Glühen des Rückstandes im Mittel 5,123 %. und demnach enthält sie $\dot{Na}\dddot{S}$	=	4,678 -

Digitized by Google

Die 431 gr. imbibirter Flüssigkeit
enthalten $\dot{Na}\,\dddot{S}$ = 0,305 -
Demnach ihr Procentgehalt = 3,641 %.

Für 3 *b*. Menge der Imbibitionsflüssigkeit = 115,0 gr.
Enthält (nach 4,995 %) an $\dot{Na}\,\dddot{S}$ = 5,744 -
Nach dem Versuche bleiben = 107,172 -
Ihr Procentgehalt im Mittel 5,120 %.,
demnach enthalten sie $\dot{Na}\,\dddot{S}$ = 5,487 -
Die 7,828 gr. imbibirter Flüssigkeit
enthalten $\dot{Na}\,\dddot{S}$ = 0,257 -
Demnach ihr Procentgehalt = 3,309 %.

II. Imbibitionsfähigkeit für Na. Cl.

1. Harnblase.

a. Imbibitionsfähigkeit = 19,03 %.
Trockene Haut = 1,949 gr.
Aufgenommene Flüssigkeit = 2,107 -
Rückstand = 0,349 -
Flüssigkeit in der Blase = 16,56 %.

b. Imbibitionsflüssigkeit = 9,88 %.
Trockene Haut = 4,711 gr.
Aufgenommene Flüssigkeit = 6,325 -
Rückstand = 0,445 -
Flüssigkeit in der Blase = 7,05 %.

2. Membrana elastica aus der Aorta der Ochsen
Imbibitionsflüssigkeit in allen Versuchen 19,79.

a. Trockene Haut = 2,795 gr.
Aufgenommene Flüssigkeit = 3,846 -
Rückstand = 0,619 -
Flüssigkeit = 16,09 %.

b. Trockene Haut = 2,648 gr.
Aufgenommene Flüssigkeit = 2,671 -
Rückstand = 0,462 -
Flüssigkeit in der Blase = 17,22 %.

c. Trockene Haut = 1,280 gr.
Aufgenommene Flüssigkeit = 1,319 -

Digitized by Google

Rückstand = 0,224 gr.
Flüssigkeit in der Blase = 16,98 %.

Wenn diese übereinstimmenden Zahlen noch nicht beweisend erscheinen sollten, so verweisen wir auf einen einfachen Versuch, der nur eine augenscheinliche Folge derselben ist. — Wenn man in einer *gesättigten kalten* Lösung von *chemisch reinem* Kochsalz eine *wohl ausgewaschene* und *lufttrockene* Blase sich in einem mit *eingeschliffenem Stöpsel* versehenen Glase imbibiren läſst, so vermag die Blase der Lösung so viel Wasser zu entziehen, daſs bald eine bedeutende Krystallisation von Na Cl entsteht, wenn man neben das Imbibitionsglas ein gleiches mit Lösung ohne Hautstücke stellt, in welchem man dann keine Krystallisation beobachtet. Es entzieht also die Blase etwa wie Ca Cl der Salzlösung Wasser.

Diese Versuche stellen die erste Forderung von Brücke's Hypothese aus dem Bereich der Probabilität und es muſs jetzt die zweite derselben, die, daſs *Wasser* und *Lösung* in der Haut enthalten sey, festgestellt werden. Es gelingt das sehr leicht auf verschiedenem Wege. Zuerst durch *Filtration unter Druck*. Wenn in der That die Annahme anderer Autoren, daſs die verdünnte Flüssigkeit durch die Membran gleichmäſsig vertheilt sey, richtig wäre, so würde, wenn eine Membran aus einer 20 %. Lösung von Na Cl nur eine 17 %. aufnehmen kann, auch nur eine 17 %. filtriren können, weil offenbar nur die in der Haut liegende Schicht aus der freien Fläche austreten kann. Der Versuch ergiebt das Gegentheil. Um alle Fehler zu eliminiren wurde folgendermaſsen verfahren. — Als Filtrationsmembran wurde die dichte Membrana elastica der Schweinsaorta genommen; durch die Harnblase geht die Filtration zu langsam. Aus einem Blechrohr gingen 7 Röhren ab. In eine derselben wurde das Druckrohr — das oben leicht verkorkt war, in die andern 6, Glasröhren von 1 Ctm. Durchmesser gefügt. Um das freie Ende der letzteren war ein Kautschouckröhrchen gelegt und auf dieses die Membrana elastica mittelst oft umgelegter Fäden stark festgeschnürt. Nachdem sie bei

Digitized by Google

5″ Wasserdruck wie früher auf ihre Dichtigkeit geprüft waren, wurden sie gereinigt, mit Kochsalz gefüllt und in den Apparat fest eingepfropft. Ihr freies Ende wurde darauf mit Hülfe eines durchbohrten Korks in einen weiteren Glascylinder fest aber nicht luftdicht eingebracht und der Stöpsel mit einem in Wasser getränkten Löschpapier umgeben.

Salzwasser von 19,07 % in der Druckröhre.

1) Druck im Maximum = 0,660 M. im Minimum 240 M. M.
Versuchsdauer 23 Stunden; durchgegangene Flüssigkeit = 6,238 gr.
Mit einem Procentgehalt von 19,04 %.

2) Druck im Maximum 1,000 M. im Minimum 0,420 M.
Versuchsdauer 20 Stunden; durchgegangene Flüssigkeitsmenge = 24,179 gr.
Mit einem Procentgehalt von 19,33 %.

Ein anderer noch directerer Beweis für die Richtigkeit dieses Resultats läſst sich so geben, daſs man die imbibirten Häute selbst auspreſst, und die ausgepreſste Flüssigkeit untersucht. Es muſste dadurch entschieden werden, ob die in der Membran homogen war. — Das Auspressen der imbibirten und zwischen Filtrirpapier abgetrockneten Membranen geschah rasch in einer blanken stählernen Handpresse zwischen zwei Messingplatten. Man erhielt in zwei Versuchen aus einer unbestimmten Menge der Membranstücke, welche aus einer Na Cl Lösung von 9,88 % eine 7,05 % Flüssigkeit aufgenommen hatte, folgende Thatsachen.

Imbibitionsflüssigkeit Na Cl von 10,0 %.

1. Menge der ausgepreſsten Flüssigkeit = 3,241 mit 10,2 %.
2. - - - - = 2,437 mit 10,3 %.

Der Procentgehalt der ausgepreſsten Flüssigkeit war durch eine geringe Menge von organischer Substanz wohl erhöht worden. Zudem fallen bei so geringen Mengen die $\frac{1}{10}$ eines Procentes in die Fehlerquellen. Daher die Abweichung.

Nach diesen Versuchen möchte es wohl keinem Zweifel unterworfen seyn, daſs in einer Membran, die sich mit Salzlösung imbibirt hat, zwei Flüssigkeitsschichten vorkommen,

Digitized by Google

von denen die eine durch mechanische Mittel entfernt werden kann, während die andere der austreibenden Wirkung der Druckkräfte Widerstand leistet. Ist einmal dieses Resultat festgestellt, so erhält die genauere Beobachtung des Versuchs, bei welchem eine Membran die Krystallisation des Kochsalzes herbeiführt, besonderes Interesse.

In der ersten Zeit, in welcher das Hautstück in die Kochsalzlösung gelegt wird, bleibt es vollkommen trocken und es flieſst die Lösung wie ein Oeltropfen auf befeuchteten Flächen um die Membranstücke; erst von dem Augenblicke an, wo die Krystallbildung beginnt, wo also der Lösung schon Wasser entzogen ist, beginnt die Anfeuchtung, die aber nur äuſserst langsam zu einer Durchfeuchtung fortschreitet. — In Verbindung mit den früheren Beobachtungen möchte sie wohl hinreichen um den scharfen Beweis zu führen, daſs in der Membran eine *wässerige Wandschicht* und eine *salzige Mittelschicht* vorkomme.

Sucht man sich aus diesen Thatsachen eine scharfe Vorstellung des Imbibitionsherganges zu bilden, so wird folgende die einfachste von denen seyn, welche der Erfahrung entsprechen. Die kleinsten Theilchen der Membran haben eine ausgesprochene Verwandtschaft zu dem Wasser, wie durch ihre Condensationskraft der Wasserdämpfe und ihre Begierde aus Salzlösungen Wasser aufzunehmen hervorgeht. Sey es nun, daſs sie sich mit einer Wasserschicht umgeben, oder daſs sie selbst auf einen gröſsern Raum gebracht werden — es tritt bei der Wasseraufnahme, wie ich mich durch Versuche überzeugte, keine Verdichtung ein — so muſs hiedurch immer wie bei der Gegenwart der Wärmeatmosphären der Elasticitätscoëfficient sinken. Geschieht aber dieses, so wird durch die Cohäsion der Flüssigkeiten bei gleicher Beschaffenheit, oder durch Verwandtschaft bei ungleichartiger Lösung, Flüssigkeit eindringen. Es ist darum bei den Imbibitionserscheinungen stets auf den Elasticitätscoëfficienten die gröſste Rücksicht zu nehmen. Die innige Beziehung, welche zwischen Elasticität und Imbibition besteht, wird eine Reihe von Erscheinungen, die bisher räthselhaft

waren, erklären; so namentlich die lange Dauer die zur Beendigung der Imbibition nöthig ist — offenbar eine Reckungserscheinung — und das Zusammenfallen der Membran bei Gegenwart von Salzlösungen [1]).

Kehren wir nun zu unserer ursprünglichen Aufgabe, zur Bestimmung des endosmotischen Aequivalents zurück, so können wir behaupten, daſs dasselbe abhängig seyn werde von dem Verhältniſs der Salzwasser- und Wasserflächen zu einander, die sich auf den Oberflächen der Membran finden. Denn es kann die Differenz der Volumina nur durch die Wandungsschicht, welche Wasser, aber kein Salz, durchdringen läſst, bedingt seyn. Es wird die Verhältniſszahl der Flächen aber nur dann die wahre des endosmotischen Aequivalents seyn, wenn in den verschiedenen Flächen dieselbe Beweglichkeit der Theilchen besteht.

Könnte man über eine physikalisch und chemisch homogene Membran gebieten, so würde man ein Mittel in der Hand haben, um sich Aufschluſs über diesen letzteren Punkt zu verschaffen. — Denn da man eine der ursprünglichen Imbibitionsflüssigkeit gleich zusammengesetzte Lösung aus der Blase auspressen kann, so möchte es erlaubt seyn, alles Salz, welches man in den obigen Versuchen in der Membran fand, in gleichem Verhältniſs in der Membran gelöſst zu betrachten. Man würde sich unter dieser Voraussetzung die Menge des Salzwassers und des reinen Wassers durch einfache Proportionen ausrechnen können. Wäre nun die Membran ganz homogen, so hätte man auch die Zusammensetzung der Flüssigkeit in den Gränzflächen, auf die es einzig und allein ankommt. — Meine Versuche, obgleich sie, mit Ausnahme eines einzigen, gut mit dem endosmotischen Resultat stimmen, insofern sie mindestens in der Richtung, welche die Aequivalente verlangen, liegen, eignen sich bis jetzt durchaus nicht zur Entscheidung, weil ihnen eine so complicirte Membran zu Grunde liegt. — Die Verhältniſs-

1) Chevreul hat in seiner von den Physiologen zu ihrem Nachtheil vergessenen Abhandlung schon viele hierher gehörige wichtige Erscheinungen erläutert. *Annales de chimie et physique T. XIX.* 1821.

Digitized by Google

zahl der Wasser- und Salzwasserflächen auf der Oberfläche ist aber begreiflich nichts Constantes, da sie eine Function sehr wechselnder Verhältnisse ist. In einer Salzlösung wird die *Wasserschicht*, welche sich um die *Membrantheilchen legen* kann, offenbar abhängig gedacht werden müssen von der Anziehung des Salzes zur Wandung, zum Wasser, und von der Menge des anwesenden Salzes. Die *mittlere Salzwasserschicht* wird aber, alles andere gleichgesetzt, von dem ursprünglichen und dem durch die Imbibition veränderten Elasticitätscoëfficienten der Membran und der Cohäsion der Flüssigkeit abhängen.

Obgleich keine dieser Bedingungen bis jetzt auch nur mit annähernder Genauigkeit angegeben werden kann und somit alle sichere Controle für das Erschöpfende unserer letzten Behauptungen fehlt, so ist es doch von Interesse, alle die Umstände zu verfolgen, die schon jetzt in Harmonie mit dieser detaillirten Anschauung gebracht werden können.

Zunächst wird es begreiflich, wie mit der Concentration das endosmotische Aequivalent sich ändert; es muſs dieses geschehen, weil mit Abnahme der Salzmenge in der Membran das Wasser leichter den Anziehungen der organischen Substanz folgt; hiermit ändert sich der Elasticitätscoëfficient und zugleich die absolute Menge der eintretenden Flüssigkeit, und damit natürlich das Verhältniſs der öfter erwähnten Flächen. Wie intricat sich übrigens die Verhältnisse gestalten mögen, geht aus der umgekehrten Lage der Curven der Aequivalente für Koch- und Glaubersalz hervor.

Je dichter eine Membran bei sonst bestehender gleicher chemischer Construction ausfällt, je gröſser ihre Cohäsion ist, um so höher wird ihr endosmotisches Aequivalent ausfallen müssen, weil in ihnen die Mittelschicht verhältniſsmäſsig gegen die Seitenschicht zurücktreten wird. In der That zeigten die Blasen VII — X ein auffallend hohes endosmotisches Aequivalent gegen die übrigen [1]); VII — X waren aber von 4 verschiedenen, sehr alten, fest getrock-

1) Das niedrigste endosmotische Aequivalent dürfte eine Porcellanplatte zeigen, welche ich mit Ba Cl und $\dddot{S}$, die ich abwechselnd filtrirte, dicht ge-

neten Blasen, die ich schon seit 6 bis 7 Jahren aufbewahrte, genommen, während die übrigen frisch waren. Bekanntlich wird aber durch langes Trocknen eine Blase viel steifer und verändert durch Imbibition ihre Dehnbarkeit weniger.

Die Einflüsse der Temperatur werden nun ebenfalls in Zukunft einer Beurtheilung unterliegen und nach bestimmten Richtungen geprüft werden können.

Von geringerer Bedeutung erscheint mir der zweite Theil der Hypothese von Brücke, wonach die Anziehungen nicht zwischen dünnem und dichtem Salzwasser, sondern zwischen Salz- und Wasseratom vor sich gehen sollen. So richtig dieſs für Verbindungen mit atomistischer Constitution, für Niederschläge u. s. w. seyn mag: für Lösungen wird das schwerlich Geltung haben. Lösungen, welche selbst nicht nach Aequivalenten geschehen, müssen unter die adhäsiven Verbindungen, unter die Imbibitionserscheinungen gebracht werden, bei denen die Cohäsion der imbibirenden Theile sehr gering geworden ist. Nun zeigen in der That die dichten Lösungen ein eben so groſses Imbibitionsvermögen in die noch krystallisirten Salze gleicher Natur, wie verdünnte, so daſs unter diesem Gesichtspunkt die Annahme der Mischung von Salzlösungen mindestens ihr Abenteuerliches verliert. Ich hatte Hoffnung, durch eine Untersuchung des Gangs der Flüssigkeiten in mehreren aufeinander geschichteten Blasen, welche Glaubersalz und Wasser trennten, etwas darüber zu erfahren. Es ergab sich, daſs in den Poren der Blase die Dichtigkeit in gerader Linie gegen das Wasser abnimmt [1]). Es geht also die Mischung in den

macht hatte. — Versuchsdauer = 578 Stunden. Aeuſsere Flüssigkeit destillirtes Wasser.

Rohr mit $\dot{Na}\dddot{S}$ solut.	5,358 \.	= 33,852	11,529 mit 0,618 Gr. $\dot{Na}\dddot{S}$
	leer	= 22,323	
Nach E. mit Flüss. v.	0,124 \.	= 34,733	12,501 mit 0,016 Gr. $\dot{Na}\dddot{S}$
	leer	= 22,232	
			Uebergetr. = 0,602 $\dot{Na}\dddot{S}$.
			Eingetret. = 1,574 Wasser

1) Es wurde zwischen zwei Messingplatten, die mit einem 2□" betragenden Ausschnitt versehen waren, und von denen eine einen Kasten als

Poren wie auſserhalb vor sich, was schwerlich eintreten dürfte, wenn hier bei fast *aufgehobener* Schwere nur eine Anziehung nach Lösungsaequivalenten vorkäme. Ueberhaupt müſste das endosmotische und das Lösungsaequivalent in gewisser Beziehung stehen, es müſste mindestens, wie Liebig [1]) richtig bemerkt, das endosmotische Aequivalent nicht unterhalb des niedrigsten Lösungsaequivalents zu stehen kommen. Dieses bestätigt aber weder Jolly's noch meine Untersuchung.

endosmotisches Rohr trug, 3 Membranen eingespannt. Fügte man in das Kästchen $\dot{Na}\dddot{S}$ und in ein äuſseres Gefäſs Wasser, so hatte man eine Reihe von Schichten zur Untersuchung, wenn man die Flüssigkeit aus den Blasen preſste und die zwischen ihnen liegende mit der Pipette aufsaugte. Um aus den Blasen in hinreichender Menge Flüssigkeit zu erhalten, wurde der Versuch gleichzeitig mit drei Apparaten unternommen.

I.	1.	Procentgeh. der Flüssigkeit	im innern Raume	= 7,8 p. C.
	2.	- - -	aus den innersten Membranen gepreſst	= 5,8
	3	- - -	aus den Räumen zwischen innersten und mittleren Membranen	= 3,7
	4.	- - -	aus den Räumen zwischen äuſseren u. inneren Membranen	= 2,2
	5.	- - -	aus den äuſsersten Membranen gepreſst	= 1,2
II.	1.	Procentgeh. der Flüssigkeit	im innern Raume	= 6,964 p. C.
	2.	- - -	in den Räumen zwischen den inneren und mittleren Membranen	*a.* = 4,299
				b. = 4,044
				c. = 4,638
	3.	- - -	aus den mittleren Membranen	= 3,187
	4.	- - -	des Raumes zwischen mittleren und äuſseren Membranen	*a.* = 2,027
				b. = 1,844
	5.	- - -	aus den äuſseren Membrabranen	= 4,311

1) Liebig's Untersuchungen über die Ursachen der Säftebewegung. Braunschweig 1848. 43. Anm.

Digitized by Google

III. *Ueber Legumin; von Dr. P. Loewenberg.*

I. Reactionen der Infusion von Erbsen.

Wenn man Erbsenmehl [1]) mehrere Stunden mit kaltem Regen- oder destillirtem Wasser in Berührung läſst, so erhält man einen Bodensatz von Stärke und andern unlöslichen Substanzen, während darüber eine trübe gelbe Flüssigkeit steht, die durch Leinewand nur sehr unvollkommen, durch Papier aber nur äuſserst langsam und auch dann nur trübe filtrirt werden kann, was um so unangenehmer ist als die Flüssigkeit sehr leicht in Gährung übergeht. Man zieht sie daher mit einem Heber ab, und um die Gährung der Masse auch während der Extraction zu verhindern, setzt man von Zeit zu Zeit, wenn die Temperatur im Zimmer nicht grade sehr niedrig ist, Eisstücke dazu; man bekommt auf die Art, auch ohne Anwendung von Ammoniak, einen vollständig neutralen Auszug. Setzt man von dieser trüben Flüssigkeit eine durch Papier möglichst geklärte Probe der Siedhitze aus, so coagulirt sie so stark, daſs sie nicht mehr filtrit werden kann; man erreicht dieſs Letztere einigermaſsen aber nur unvollkommen, wenn man unmittelbar nach dem Kochen etwas kaltes Wasser hineinspritzt und nun filtrirt; das Filtrat giebt alsdann mit Essigsäure noch einen starken Niederschlag. Fällt man andrerseits eine Probe jener trüben Flüssigkeit mit etwas Essigsäure und filtrirt dann, so giebt das Filtrat nach der genauen Neutralisation mit kohlensaurem Ammoniak beim Kochen nur noch ein äuſserst geringes Coagulum. Selbst wenn man nun voraussetzt, daſs dieses Coagulum aus Allbumin bestehe — und ich werde wei-

1) Zu der nachfolgenden Untersuchung wurde anstatt der Erbsen das Mehl derselben, das hier im Handel vorkommt, angewandt; man erspart dadurch die Mühe des Zerreibens und erreicht eine schnellere und vollkommenere Extraction. Um indessen gegen eine Verfälschung mit andern Mehlarten sicher zu gehen, wurden die Reactionen auch an Erbsen versucht; sie fielen ebenso aus.

ter unten zeigen, daſs dieſs nicht der Fall ist — so geht daraus doch hervor, daſs die neutrale, ohne Zusatz von Ammoniak bereitete Infusion zwei durch Essigsäure fällbare Körper enthält, von denen der eine in der Siedhitze coagulirt, der andre nicht, daſs also das bisher als Legumin betrachtete Präcipitat, das diese Infusion mit Essigsäure liefert, abgesehen von anderweitigen Verunreinigungen, ein Gemenge von Legumin und Albumin ist. Auſserdem enthält es noch einen dritten Körper, der sich von den beiden ersten dadurch unterscheidet, daſs er in Wasser löslich, in überschüssiger Essigsäure aber unlöslich ist, während Legumin und Albumin nach ihrer Präcipitation mit Essigsäure in Wasser unlöslich, in überschüssiger Essigsäure löslich sind. Es zeigt sich dieſs deutlich beim Auswaschen des Niederschlages, den die Infusion mit Essigsäure liefert; sobald das Waschwasser neutral geworden ist, giebt es, mit Essigsäure versetzt, eine Trübung, die im Ueberschuſs des Fällungsmittels nicht verschwindet, und die bei fortgesetztem Auswaschen immer geringer wird. Nimmt man hingegen von dem auszuwaschenden Niederschlag von Zeit zu Zeit eine Probe und bringt sie mit verdünnter Essigsäure zusammen, so löst sie sich Anfangs nur zum Theil auf, die Menge des Unlöslichen nimmt aber bei fortgesetztem Auswaschen immer mehr ab. Daſs aber alsdann das Legumin nicht in dem Waschwasser sondern in dem ausgewaschenen Niederschlage sich befindet, geht daraus hervor, daſs die Auflösung des letzteren in Ammoniak beim Abdampfen an der Luft sich mit einer starken Haut überzieht.

Hat man nun diesen dritten Körper durch Auswaschen mit Wasser entfernt, so handelt es sich noch darum das Legumin vom Albumin zu befreien. Ich glaubte die Trennung erreichen zu können durch Kochen der Infusion vor dem Zusatz von Essigsäure; indessen ist die Filtration alsdann so schwierig, daſs man einigermaſsen groſse Mengen dadurch nicht herstellen kann, oft gelingt sie auch bei kleinen Mengen nicht. Auſserdem *schien* das Eiweiſs nicht vollständig durch die Coagulation entfernt zu werden, denn

Digitized by Google

wenn man das Coagulum abfiltrit, mit Essigsäure ausfällt, das Filtrat mit Ammoniak neutralisirt und kocht, so erhält man nochmals eine geringe Coagulation. Ich versuchte daher aus der Auflösung des präcipitirten und mit kaltem Wasser ausgewaschenen Gemenges in Ammoniak das Albumin zu entfernen, indem ich die Auflösung mit Essigsäure genau neutralisirte und der Siedhitze aussetzte. Die Flüssigkeit coagulirt sehr stark; als aber das Coagulum abfiltrirt wurde, gab das Filtrat mit Essigsäure nur noch eine *äuſserst schwache* Fällung, während die ursprüngliche Infusion nach dem Kochen und Abfiltriren des dadurch entstandenen Coagulums mit Essigsäure noch einen bedeutenden Niederschlag gab, von dem sich ein groſser Theil in überschüssiger Essigsäure löste. Es war mithin klar, daſs hier ein groſser Theil des Legumins mit dem Albumin sich niedergeschlagen hatte; den Grund davon suchte ich zunächst in einer Zersetzung des essigsauren Ammoniaks beim Kochen der Flüssigkeit und ich versuchte daher, die Auflösung des Gemenges in Ammoniak durch Abdampfen bei niedriger Temperatur zu neutralisiren. Nachdem die Haut von Legumin, die sich dabei bildet, abfiltrirt worden, kochte ich die vollständig neutrale Flüssigkeit — es kam kein Niederschlag. Es schien hiernach eine Veränderung des Albumins durch das Ammoniak in der Art vorgegangen zu seyn, daſs es nach Verdampfung des überschüssigen Ammoniaks beim Kochen nicht mehr, wohl aber beim Kochen mit essigsaurem Ammoniak coagulirte; andrerseits schien durch letztere Operation zugleich der gröſste Theil des Legumins gefällt zu werden. Um indessen hierüber Gewiſsheit zu erlangen, stellte ich mir Pflanzeneiweiſs [1]) aus Kartoffeln durch Ausziehen mit Schwefelsäurehaltigem Wasser etc. dar, und in der That verhielt sich dieſs ebenso: in Ammoniak

1) Auch Hühnereiweiſs, mit Ammoniakhaltigem Wasser verdünnt, und bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction digerirt, coagulirt beim Kochen nicht mehr, wohl aber wenn man vor dem Kochen die Lösung eines Salzes mit alkalischer Basis hinzufügt. Mit oxalsaurem und phosphorsaurem Natron tritt selbst beim Kochen nur eine starke Trübung ein.

Digitized by Google

gelöst kann man es nach der Neutralisation durch Abdampfen kochen, ohne einen Niederschlag zu erhalten; setzt man indessen essigsaures Ammoniak hinzu, so erhält man, selbst wenn die Salzlösung noch *etwas* alkalisch war, schon in der Kälte einen Niederschlag, der namentlich, wenn nur wenig essigsaures Ammoniak angewandt worden war, beim Kochen sich noch verstärkt; das Filtrat dieses Niederschlages giebt mit Essigsäure nicht die geringste Trübung, ebenso wenig mit Essigsäure und Blutlaugensalz, während die Flüssigkeit vor dem Kochen durch jene Säure stark gefällt wurde. Bei einer hinreichenden Menge essigsauren Ammoniaks wurde das Albumin selbst in der Kälte vollständig ausgefällt. Ich hatte mithin in dem essigsauren Ammoniak ein Mittel gefunden, um das Albumin aus jenem Niederschlage zu entfernen, und wenn damit auch ein bedeutender Verlust an Legumin verbunden war, so konnte ich mir dadurch doch etwas Albuminfreies Legumin verschaffen, aus dessen Reactionen ich, durch den Vergleich mit denen des Albumins aus Kartoffeln, auf eine vortheilhaftere Trennungsmethode geführt zu werden hoffte; denn daſs das Legumin durch essigsaures Ammoniak nur zum Theil gefällt wird, ging daraus hervor, daſs das Filtrat von der durch Kochen coagulirten Auflösung des Gemenges mit Essigsäure eine wenn auch nur geringe Fällung gab, obgleich bei der Neutralisation mit Essigsäure so viel freies Ammoniak vorhanden war, daſs alles Albumin ausgefällt seyn muſste. Es lag nun mehr an der durch Abdampfen neutralisirten Lösung des so erhaltenen Legumins in Ammoniak zuerst das Verhalten der verschiedenen Ammoniaksalze zu erforschen. Oxalsaures Ammoniak fällt die Lösung fast gar nicht, während die entsprechende Lösung von Kartoffeleiweiſs sehr stark dadurch coagulirt wurde; das Filtrat dieses Coagulums zeigte indessen, selbst wenn bei einem neuen Zusatz von oxalsaurem Ammoniak und nochmaligem Kochen keine Fällung mehr erhalten wurde, durch Essigsäure noch Eiweiſs, so daſs dieses dadurch nicht vollständig entfernt werden kann. Salpetersaures Ammoniak zeigte sich noch weniger anwendbar,

Digitized by Google

da es sich gegen die Albuminlösung ebenso verhielt, während die Leguminlösung beim Kochen damit noch stärker getrübt wurde als durch das oxalsaure Salz (in der Kälte bleibt sowohl das Albumin wie das Legumin dadurch unverändert). Schwefelsaures Ammoniak dagegen ebenso wie Salmiak fällt bei hinreichender Menge die Albuminlösung schon in der Kälte vollständig aus, während die Leguminlösung dadurch unverändert bleibt; beim Kochen hingegen fällt auch das Legumin zum groſsen Theil nieder. Die Trennungsmethode, die sich hieraus ergiebt, ist nun zwar vortheilhafter als die durch essigsaures Ammoniak, hat aber noch den Uebelstand, daſs durch die groſse Menge Salz, die man zur Trennung anwenden muſs, weil die Flüssigkeit nicht gekocht werden darf, das Auswaschen des Präparats sehr erschwert wird und eine Unvollständigkeit desselben den Stickstoffgehalt bei der Elementaranalyse bedeutend erhöhen muſs. Auch diese Unsicherheit wird vermieden, wenn man sich zur Trennung der entsprechenden Natronsalze bedient. Kochsalz nämlich ebenso wie Glaubersalz lassen die Leguminlösung auch beim Kochen unverändert, während die Albuminlösung dadurch vollständig ausgefällt wird. Von diesen beiden Salzen verdient das Chlornatrium den Vorzug, weil eine etwaige Verunreinigung des Präparats mit dem Fällungsmittel auf die analytische Bestimmung seiner Elemente keinen Einfluſs ausüben kann, während bei Anwendung von schwefelsaurem Natron die Bestimmung der im Legumin fertig gebildeten Schwefelsäure dadurch unsicher werden kann.

Aus diesen Reactionen erklärt sich nun auch das, was ich Anfangs für eine unvollkommene Coagulation des Albumins hielt (s. oben); es war dieſs Legumin, das durch etwas überschüssige Essigsäure aufgelöst und durch das Kochen mit dem bei der Neutralisation derselben gebildeten essigsauren Ammoniak gefällt wurde; nichtsdestoweniger ist die Methode, das Albumin in der ursprünglichen Infusion durch Kochen niederzuschlagen, der schweren und oft unmöglichen Filtration wegen, unausführbar.

Digitized by Google

II. Darstellung des Legumins.

Man muſs daher, um reines Legumin zu erhalten, die Erbseninfusion mit Essigsäure fällen und den Niederschlag mit Wasser auswaschen. Da diese Operation sehr langsam von Statten geht, so thut man besser, wenn man das Waschen nur so lange fortsetzt, bis das Waschwasser neutral reagirt; man erhält alsdann einen Theil des in Essigsäure unlöslichen Körpers, da seine durch Abdampfen neutralisirte Lösung in Ammoniak beim Kochen mit Chlornatrium zum Theil gefällt wird, in dem Coagulum des Albumins und erleichtert sich schon hierdurch das Auswaschen; auſserdem läſst sich das Legumin, wenn das Albumin und die übrigen Verunreinigungen entfernt sind, viel leichter aussüſsen. Den von freier Essigsäure befreiten Niederschlag löst man nun in Ammoniak mit der Vorsicht auf, denselben vor dem Zusatz des Ammoniaks in Wasser vollständig zu zertheilen, indem sonst ganze Klöſse sich bilden, die durch einen schleimigen in Ammoniak unlöslichen Körper vor der Auflösung geschützt werden. Aus diesem Grunde filtrirt sich die Auflösung auch, selbst durch Leinewand, so äuſserst schwer, daſs man besser thut dieselbe nur durch Leinewand hindurch zu *drücken*, dann bis zur Neutralisation zu digeriren, mit Zusatz von Chlornatrium zu kochen und dann, erst durch Leinewand, darauf durch Papier zu filtriren. Aus dieser Flüssigkeit wird nun durch Essigsäure das Legumin gefällt, verbunden mit dem Rest des oben erwähnten in Wasser löslichen in überschüssiger Essigsäure unlöslichen Körpers.

III. Zersetzung des Legumins durch kochendes Wasser.

Das Auswaschen dieses letzteren durch kaltes Wasser dauert sehr lange und ich versuchte daher, dasselbe durch Anwendung heiſsen Wassers zu beschleunigen; die Menge des dadurch Ausgezogenen nahm indessen auch nach mehreren Tagen nicht ab, obgleich ich das Präparat, da das Filter sich sonst leicht verstopfte, während dieser Zeit anhaltend mit Wasser auskochte, die Flüssigkeit durch Leine-

Digitized by Google

wand davon trennte, dasjenige was auf dem Leinewandfilter zurückblieb mit Wasser in den Kolben zurückspülte, und es dann von Neuem jener Behandlung aussetzte. Hieraus wurde eine Zersetzung des Legumins beim Kochen mit Wasser wahrscheinlich, die sich dadurch als sicher herausstellt, daſs wenn man das Präparat mit kaltem Wasser vollständig auswäscht, es dann mit Wasser kocht und alsdann das Ganze vollständig erkalten läſst, man in dem Filtrat und in dem Waschwasser wiederum einen durch Essigsäure fällbaren Körper findet, der durch überschüssige Essigsäure nicht aufgelöst wird. Man kann durch Waschen mit kaltem Wasser das Präparat wieder von demselben befreien, erzeugt ihn aber wieder von Neuem, wenn man es darauf mit Wasser kocht.

Ob dieser Körper identisch sey mit dem, welchen man nach der Fällung mit Essigsäure beim kalten Auswaschen erhält, muſs dahin gestellt bleiben; die Reaction mit Essigsäure deutet darauf hin.

IV. Zusammensetzung des Legumins und seiner Zersetzungsproducte.

Die Elementaranalyse [1]) des auf die obige Art dargestellten mit kaltem Wasser, kochendem Alkohol und Aether ausgewaschenen Legumins gab ($C = 75$).

C	53,89
H	7,25
S [2])	0,30

Phosphor, Phosphorsäure und Schwefelsäure sind nicht vorhanden. Legumin, auf die obige Art dargestellt, aber anhaltend mit kochendem Wasser behandelt und dann mit kaltem Wasser ausgewaschen, gab

	I.	II [3])
C	50,26	51,12
H	6,83	7,36

1) Bestimmt durch Glühen mit kohlensaurem Natron und Salpeter.

2) Im Sauerstoffstrom mit Anwendung von Kupferoxyd, Bleioxyd und Kupferblech.

3) Die beiden Analysen sind von zwei verschiedenen Präparaten. In der

Digitized by Google

Das mit Essigsäure gefällte Filtrat dieser beiden zusammengenommen gab

C 54,70
H 7,11

V. Vergleichung mit den bisherigen Angaben über Legumin.

In diesen Zahlen und in den sonstigen oben angeführten Reactionen liegt aller Wahrscheinlichkeit nach der Schlüssel zu der räthselhaften Verschiedenartigkeit in den Dumas'schen Analysen von Legumin aus Hülsenfrüchten und in denen Rochleder's etc. Es erhielt nämlich (C=75)

	Rochleder. I.	Rochleder. II.	Scheerer.	Jonas.
Dumas. Mittel aus den Analysen von Bohnen-, Erbsen- und Linsen-Legumin.	Die Infusion von Bohnen mit Essigsäure gefällt u. mit kaltem Wasser, Alkohol und Aether gewasch. („Unreines Legumin").	Das Präparat I. in Kali u. in Ammoniak gelöst mit Essigsäure gefällt und ebenso ausgewaschen.	Wie Rochleder's „Unreines Legumin" dargestellt	Anstatt mit Essigsäure m. Schwefels. gefällt.
C 50,50	51,15 — 52,99	54,49	53,36	54,30
H 6,78	6,49 — 6,99	7,40	7,16	7,59

Nun giebt Dumas unter den Eigenschaften des Legumins an, es sey in kaltem Wasser stark auflöslich, in heiſsem Wasser unlöslich, indem die wässrige Lösung beim Erhitzen coagulire. Von der Falschheit dieser Behauptungen kann man sich nach dem Obigen leicht überzeugen; wahrscheinlich wurde Dumas zu ersterer Angabe durch die Fällung, die das kalte Waschwasser des mit Essigsäure aus der Infusion erhaltenen Niederschlages längere Zeit mit Essigsäure giebt, zu letzterer durch das Coaguliren der ursprünglichen Infusion verleitet. Gleichviel nun, ob dieſs oder etwas Anderes der Grund zu seinem Irrthum gewesen,

Wasserstoffbestimmung muſs ein Fehler entweder hier oder bei dem kalt ausgewaschenen Legumin vorhanden seyn. Ich bin auf längere Zeit an der Revision dieses Punktes gehindert und kann aus demselben Grunde auch die Stickstoffbestimmungen vorläufig nicht anstellen.

Digitized by Google

so geht daraus doch mit Wahrscheinlichkeit hervor, denn direct ausgesprochen wird es in dem Aufſatze nicht, daſs er zum Auswaschen heiſses Wasser anwandte und das von ihm erhaltene Legumin muſste also meinem oben erwähnten, absichtlich mit heiſsem Wasser behandelten Präparat entsprechen, mit dem es auch in der That so weit übereinstimmt, als es bei diesem zusammengesetzten Körper möglich ist.

Auf den ersten Blick konnte mam die Verschiedenartigkeit jener Resultate noch aus einem andern Umstande herleiten. Da nämlich das, was Rochleder als unreines Legumin analysirt hat, sich den von Dumas erhaltenen Zahlen mehr nähert, so könnte man diese beiden Präparate als Legumin, das „gereinigte Legumin“ von Rochleder aber als eine Verbindung von Legumin mit Ammoniak betrachten, da bei der Darstellung der ersteren kein Ammoniak angewandt worden war; indessen hätte alsdann die Menge des Kohlenstoffs grade umgekehrt in den Dumas'schen Analysen gröſser gefunden werden müssen.

Die von Liebig, Rochleder u. s. w. aufgestellte Behauptung endlich, das Legumin sey in überschüssiger Essigsäure unlöslich, rührt wahrscheinlich daher, daſs sie den in der Infusion mit Essigsäure erhaltenen Niederschlag im Ueberschuſs des Fällungsmittels nicht ganz auflösen konnten, während aus dem Obigen hervorgeht, daſs dieser Rückstand gar nicht aus Legumin bestanden hat.

In denselben Irrthum ist Mulder verfallen (Liebig's Frage p. 93.) indem er den ersten Niederschlag mit Essigsäurehaltigem Wasser auswusch. Er nennt den Rückstand Legumin, während es der unter drei aufgeführte Körper im unreinen Zustande war. Das essigsaure Waschwasser gab ihm beim Kochen noch einen Niederschlag, den er ganz richtig für Albumin erklärt, und endlich erhielt er nach der Neutralisation des Filtrats mit kohlensaurem Ammoniak durch Kochen noch einen „weichlichen Niederschlag“, der also Legumin war, das noch mit etwas Albumin vermengt war, da letzteres aus der sauren Lösung nur unvollständig gefällt

Digitized by Google

wird. Unrichtig ist ferner der Vorwurf, den Mulder der Liebig'schen Darstellungsweise daraus machte, daſs nach ihr coagulirtes Albumin mit aufgelöst werde, da das lösliche Albumin durch Essigsäure ebenso wie das in Ammoniak gelöste coagulirte Albumin gefällt wird.

VI. Schluſsfolgerungen für Legumin aus Erbsen.

Es ist nun in dem Obigen nachgewiesen worden:

1) Das bisher untersuchte Legumin aus Erbsen ist, wenn es mit kaltem Wasser ausgewaschen worden, ein Gemenge von Legumin und Albumin, wenn es mit heiſsem Wasser ausgewaschen wurde, ein Zersetzungsproduct des Legumins, mit Albumin gemengt, gewesen.

2) Man kann das Legumin und Albumin trennen, wenn man sie in Ammoniak auflöst, das überschüssige Ammoniak verdampft, Chlornatrium hinzusetzt, bis zum Kochen erhitzt, das gebildete Coagulum abfiltrirt, das Filtrat mit Essigsäure fällt, und mit kaltem Wasser, darauf mit kochendem Alkohol und Aether auswäscht.

3) Das so erhaltene Legumin ist in kaltem Wasser unlöslich und wird durch Kochen mit Wasser in einen Kohlenstoffreicheren, in Wasser löslichen, in Essigsäure unlöslichen und in einen Kohlenstoffärmeren, in Wasser unlöslichen Körper zerlegt.

4) Durch Essigsäure wird das Legumin gefällt, ein Ueberschuſs davon löſst es auf.

5) Auſser Legumin und Albumin ist in der Erbseninfusion noch ein Körper vorhanden, der durch Essigsäure daraus gefällt wird, und im Ueberschuſs des Fällungsmittels sich nicht löst. Der Niederschlag ist in reinem Wasser löslich; seine Auflösung in Ammoniak wird, wenn das überschüssige Ammoniak verdampft wird, durch Kochen mit Chlornatrium zum Theil gefällt.

VII. Legumin aus süſsen Mandeln.

Die aus süſsen Mandeln erhaltene Emulsion mit Wasser verhält sich ganz ebenso wie die Erbseninfusion; auch in ihr

Digitized by Google

ihr ist der oben erwähnte in Wasser lösliche in Essigsäure unlösliche Körper vorhanden, und ebenso verhält das daraus dargestellte Legumin sich gegen kochendes Wasser und gegen Essigsäure wie das aus Erbsenmehl erhaltene. Die Elementaranalyse gab für das ganz nach obiger Art dargestellte (mit kaltem Wasser, kochendem Alkohol und Aether ausgewaschene) Legumin C 51,06
H 7,19

Durch mehrstündiges Auskochen mit Wasser blieb nach der Entfernung des gebildeten Products mit kaltem Waser zurück

C	50,3	51,6
H	6,9	7,7

während das Decoct, mit Essigsäure gefällt und mit Wasser, Alkohol und Aether behandelt, gab

C	51,72	51,96
H	7,10	7,09

VIII. Unterschied zwischen Legumin aus Erbsen und Mandeln.

Hiernach wäre man berechtigt das Legumin der ölhaltigen Saamen mit dem der Hülsenfrüchte für identisch zu halten, indessen zeigt das erstere sich dadurch von letzterem verschieden, daſs man seine Auflösung in Ammoniak so wie die ursprüngliche Emulsion an der Luft abdampfen kann, ohne daſs es in den unlöslichen Zustand übergeht, während sich beim Abdampfen der Infusion von Erbsen das Legumin zum Theil ausscheidet.

Eines Umstands will ich hier noch erwähnen, obgleich ich noch nicht im Stande bin, weitere Rechenschaft darüber zu geben. Entfernt man nämlich aus der Emulsion das Eiweiſs durch Kochen derselben, gieſst in die Flüssigkeit unmittelbar nachdem man das Gefäſs vom Feuer genommen, kaltes Wasser hinein (zur Erleichterung der Filtration), filtrirt und fällt dann durch Essigsäure, so giebt das Präcipitat nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser, kochendem Alkohol und Aether bei der Elementaranalyse

C 50,20
H 7,01

Digitized by Google

also die Zusammensetzung des Legumins, nachdem es durch kochendes Wasser zersetzt worden. Es ist möglich, daſs beim Erhitzen der Emulsion, bis zum Kochen, das ungefähr eine Stunde dauerte, ein ähnlicher Zersetzungsproceſs vorgegangen ist wie beim anhaltenden Kochen des Legumins mit Wasser, und daſs die gröſsere Schnelligkeit jener Zersetzung bewirkt worden ist durch das Synaptas der Mandelmilch, dessen Einwirkung bei der ersten Methode, da es bekanntlich durch Essigsäure nicht gefällt wird, gänzlich ausgeschlossen war.

IX. Vergleichung des Legumins mit dem Casein der Milch.

Versetzt man Kuhmilch mit etwas Ammoniak, entfernt das überschüssige Ammoniak durch Digestion, verdünnt etwas und filtrirt, so erhält man eine ziemlich klare Flüssigkeit, *die beim Kochen mit Chlornatrium und schwefelsaurem Natron sehr stark coagulirt.*

IV. *Ueber die verschiedenen Metaphosphorsäuren und zwei neue Säuren derselben Verbindungsproportion; von Th. Fleitmann.*

(Schluſs von S. 260.)

Die Verbindungen der Dimetaphosphorsäure mit Strontian, Eisenoxydul, Nickeloxydul und Kobaltoxydul werden auf gleiche Weise gewonnen wie die vorhergehenden Salze. Ich habe dieselben aus Mangel an Zeit nicht näher untersuchen können. Verbindungen mit Eisenoxyd und den übrigen schwachen Metallbasen habe ich nicht erhalten können.

Die Dimetaphosphorsäure besitzt sehr groſse Neigung zu Doppelsalzbildung. Wie im Eingange zur Begründung

Digitized by Google

ihrer rationellen Formel und ihres Namens bereits erörtert worden ist, enthalten ihre Doppelverbindungen stets gleiche Aequivalente der beiden verschiedenen Basen. Sie entstehen entweder durch Vermischen der beiden componenten Salze oder durch Versetzen eines einfachen dimetaphosphorsauren Salzes mit einem halben Aequivalent einer löslichen Verbindung der zweiten Base.

Dimetaphosphorsaures Natronkali.

Fügt man zu einer concentrirten Lösung von dimetaphosphorsaurem Natron eine entsprechende Menge des Kalisalzes, so fällt das Doppelsalz augenblicklich in Gestalt eines feinen Krystallmehls zu Boden. Durch Abdunsten der wäſsrigen Lösung an der Luft erhält man das Salz in gröſseren Krystallen.

Das dimetaphosphorsaure Natronkali erfordert 21 Theile Wasser zu seiner Lösung, während sich das Natronsalz in 7 Theile und das Kalisalz in 1,2 Theilen löst.

Das Salz krystallisirt mit 2 Aequivalenten Wasser. Ganz verschieden von dem Verhalten der beiden componenten Salze hält es bei 100° C. sein Wasser hartnäckig zurück und läſst es selbst bei 150° C. nur theilweise fahren. Beim Glühen entweicht dasselbe ohne Aufblähen. Das Salz schmilzt leicht und erstarrt zu einem durchsichtigen in Wasser leicht löslichen Glase, welches die Säure in der gewöhnlichen Modification der Metaphosphorsäure enthält.

0,492 Grm. lufttrocknes Salz verloren beim Glühen 0,039 Grm. Wasser und gaben 0,508 Grm. Kaliumplatinchlorid.

	Berechnet:		Gefunden:
$2PO_5$	144	60,00	—
NaO	31	12,90	—
KO	47	19,60	19,93
2HO	18	7,50	7,92
	240	100,00.	

Versetzt man eine Lösung des dimetaphosphorsauren Natrons oder Kalis respective mit einer Lösung von Chlor-

Digitized by Google

kalium oder Chlornatrium, so erfolgt nach kurzem Stehen die krystallinische Ausscheidung des schwerlöslichen Doppelsalzes. Sehr vortheilhaft ist die Darstellung des Salzes aus den Mutterlaugen des Kalisalzes durch Zusatz von Chlornatrium.

Dimetaphosphorsaures Natriumammoniumoxyd.

Zur Darstellung desselben versetzt man eine concentrirte Lösung des dimetaphosphorsauren Natrons mit einer entsprechenden Menge des Ammoniumoxydsalzes und krystallisirt mittelst Weingeist oder durch Abdunsten an der Luft. Die Löslichkeit des Doppelsalzes ist gröſser als die des Natronsalzes, etwas geringer als die des Ammoniumoxydsalzes. Die Krystalle desselben sehen denen des dimetaphosphorsauren Kalis sehr ähnlich.

Das Salz krystallisirt mit 2 Aequivalenten Wasser entsprechend dem Wassergehalt der beiden componenten Salze. Es verliert sein Krystallwasser bei einer Temperatur von 110° C. vollständig.

1) 0,446 Grm. lufttrockenes Salz verloren beim Glühen mit pyrophosphorsaurem Natron 0,0895 Grm. Ammoniumoxyd und Wasser.

2) 0,301 Grm. verloren 0,0605 Grm. Ammoniumoxyd und Wasser.

	Berechnet:		Gefunden: I.	II.
$2PO_5$	144	65,75	—	—
NaO	31	14,16	—	—
AmO	26	20,09	20,07	20,10
2HO	18			
	219	100,00.		

Das Salz 2) war aus einer Mischung von 3 Aequivalenten Ammoniumoxydsalz auf 1 Aequivalent Natronsalz krystallisirt. Die Mutterlauge dieser Mischung setzte später Krystalle von reinem dimetaphosphorsaurem Ammoniumoxyd ab. Eine Probe desselben verlor beim Glühen mit pyrophosphorsaurem Natron 25,81 Proc. Ammoniumoxyd.

Digitized by Google

Dimetaphosphorsaures Ammoniumoxydkali.

Die Mischungen des Kali und Ammoniumoxydsalzes der Dimetaphosphorsäure zeigen beim Krystallisiren ein Verhalten, das, gegenüber den constanten Verhältnissen aller übrigen Doppelverbindungen, die ich untersucht habe, als ganz abweichend und vereinzelt dasteht.

Bringt man eine gemischte Lösung von gleichen Aequivalenten der beiden Salze zur Krystallisation, so scheiden sich nach einander zwei Doppelsalze von verschiedener Zusammensetzung aus.

Das zuerst krystallisirende, schwerlöslichere Salz enthält auf 3 Aequivalenten dimetaphosphorsaures Kali ungefähr 1 Aequivalent Ammoniumoxydsalz und entspricht ziemlich der Formel $3KO.AmO.4PO_5+4HO$. Das zweite später krystallisirende Salz zeigt beinahe das umgekehrte Verhältniſs der beiden Basen; es krystallisirt ohne Krystallwasser und wird entfernt durch die Formel $3AmO.KO+4PO_5$ wiedergegeben.

Man könnte geneigt seyn, diesen Verhältnissen eine gleiche Bedeutung zuzusprechen, als den analogen Gesetzen, die bei der Bildung der trimetaphosphorsauren Doppelsalze beobachtet werden und für die Dimetaphosphorsäure die rationelle Formel $4PO_5.4HO$ geltend zu machen suchen. Indeſs abgesehen davon, daſs der Fall zu vereinzelt dasteht, um für eine solche Annahme entscheidend seyn zu können, findet man in anderen bekannten Verhältnissen die genügendste Erklärung dieses abweichenden Verhaltens. Kali und Ammoniumoxyd sind bekanntlich sehr isomorphe Basen. Sie besitzen ebenso groſse Neigung und Fähigkeit sich in ihren Verbindungen gegenseitig zu vertreten als die isomorphesten Glieder der Magnesiagruppe. In ihrer Verbindung mit Dimetaphosphorsäure zeigen die Basen ebenso wenig vollkommene Isomorphie wie Kupferoxyd und Zinkoxyd in ihren schwefelsauren Salzen. Ihre krystallisirten Salze unterscheiden sich ebenfalls durch verschiedenen Wassergehalt. Entsprechend diesen gleichen Verhältnissen zeigt eine gemischte Lösung von dimetaphosphorsaurem Ammonium-

Digitized by Google

oxyd und Kali ganz dieselben Erscheinungen, die man bei der Krystallisation von gemischten Lösungen von Zinkvitriol und Kupfervitriol beobachtet. — Es unterliegt keinem Zweifel, daſs unter den mannigfachen Verbindungen, die von Säuren mit mehreren Basen bekannt sind, wesentliche Unterschiede in Beziehung auf Constitution zu machen sind. Die Verbindungsweise des Chlorplatins mit Chlorkalium ist vielleicht nicht zu verwechseln mit der Doppelsalzbildung von Chlormagnesium mit Chlorammonium. Als wesentlich verschieden aber von den gewöhnlichen Doppelsalzverbindungen müssen diejenigen Verbindungen mit mehreren Basen betrachtet werden, die durch eine Vertretung der letzteren nach den Regeln der Isomorphie entstehen. Solche Verbindungen haben natürlich die Bedeutung einer Doppelverbindung gänzlich verloren, besonders von Gesichtspunkten aus, von welchen ihre Verhältnisse im Vorhergehenden erwogen worden sind. Die beiden Verbindungen der Dimetaphosphorsäure mit Kali und Ammoniumoxyd sind aus vorhergehenden Gründen ebensowohl theoretisch als einfache Salze zu betrachten wie die Krystalle von gemischtem Kupfer- und Zinkvitriol.

Der Wassergehalt der beiden Salze bestätigt diese Annahme vollkommen. Das zuerst krystallisirende Salz mit überwiegendem Kaligehalt enthält zwei Aequivalente Wasser wie das reine Kalisalz; das zweite dagegen krystallisirt wasserfrei wie das Ammoniumoxydsalz. Leider war die Gröſse und Ausbildung der erhaltenen Krystalle nicht hinreichend, um durch Bestimmung und Vergleichung ihrer Form dieſs Beispiel von isomorphischer Vertretung der Basen Kali und Ammoniumoxyd weiter zu constatiren.

Das Salz $2(\frac{3}{4}\,KO\,.\,\frac{1}{4}\,AmO) + 2PO_5 + 2HO$ verliert sein Krystallwasser bei 150° C. vollständig und behält bei dieser Temperatur ein constantes Gewicht. Die Bestimmung des Ammoniumoxyds geschah durch Glühen mit pyrophosphorsaurem Natron, die des Kalis als Kaliumplatinchlorid.

1) 0,312 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 150° C. 0,023 Grm. Wasser, beim Glühen mit pyrophosphorsau-

Digitized by Google

rem Natron 0,0185 Grm. Ammoniumoxyd und gaben 0,446 Grm. Kaliumplatinchlorid.

2) 0,225 Grm. lufttrockenes Salz gaben 0,0285 Grm. Ammoniumoxyd und Wasser und 0,346 Grm. Kaliumplatinchlorid.

	Berechnet:		Gefunden: I.	Gefunden: II.
$4PO_5$	288	58,65	—	—
3KO	141	28,72	27,59	29,68
AmO	26	5,30	5,39	12,67
4HO	36	7,33	7,37	
	491	100,00.		

Die Zusammensetzung des zweiten ammoniumoxydhaltigeren Salzes entspricht am besten der empirischen Formel $5AmO . 2KO + 7PO_5$. Es verliert bei einer Temperatur von 200° C. nichts von seinem Gewicht.

0,364 Grm. lufttrockene Krystalle desselben verloren beim Glühen mit pyrophosphorsaurem Natron 0,068 Grm. Ammoniumoxyd und gaben 0,232 Grm. Kaliumplatinchlorid.

	Berechnet:		Gefunden:
5AmO	130	17,86	18,68
2KO	94	12,91	12,30
$7PO_5$	504	69,23	—
	728	100,00.	

Das letztere, zur Analyse verwendete Salz war aus einer Mischung von genau abgewogenen 3 Aequivalenten Ammoniaksalz und 1 Aequivalent Kalisalz krystallisirt. Das Verhältniſs des Kalis zum Ammoniumoxyd wird sich unter veränderten Krystallisationsbedingungen wahrscheinlich ganz anders gestalten.

Dimetaphosphorsaures Bleioxydammoniumoxyd.

Behandelt man das in Vorhergehendem beschriebene unlösliche dimetaphosphorsaure Bleioxyd mit einem Ueberschuſs von dimetaphosphorsaurem Ammoniumoxyd, so nimmt es ein gleiches Aequivalent des letzteren auf und verwan-

delt sich in deutliche flinmernde Kryställchen des Doppelsalzes. Bei der Vermischung der Lösungen von salpetersaurem Bleioxyd und dimetaphosphorsaurem Ammoniumoxyd, bei hinreichendem Ueberschuſs des letzteren, scheidet es sich augenblicklich in gleicher Form aus.

Das Salz ist in Wasser sehr schwer löslich. Säuren greifen es nur schwierig an. Es krystallisirt ohne Wassergehalt. Bei 150° C. verliert es nichts von seinem Gewichte; selbst beim Glühen wird das Ammoniumoxyd nur schwierig entlassen.

0,461 Grm. lufttrockenes Salz verloren beim Glühen mit pyrophosphorsaurem Natron 0,0445 Grm. Ammoniumoxyd und gaben 0,249 Grm. schwefelsaures Bleioxyd.

	Berechnet:		Gefunden:
PbO	111,5	39,61	39,73
AmO	26	9,24	9,65
2 PO_5	144	51,15	—
	281,5	100,00.	

Auf gleiche Weise wie dieses Ammoniumoxyd-Doppelsalz erhält man eine Doppelverbindung des Bleisalzes mit dem Natronsalz. Dieselbe ist indeſs von geringer Beständigkeit und zersetzt sich leicht wieder in die beiden componenten Salze. Die Analyse gab keine übereinstimmenden Resultate.

Dimetaphosphorsaurer Ammoniumoxydkalk.

Schlägt man dimetaphosphorsaures Ammoniumoxyd mit Chlorcalcium nieder, so erhält man stets, auch bei Ueberschuſs des Chlorcalciums, ein ammoniumoxydhaltiges Kalksalz. Nimmt man einen Ueberschuſs des Ammoniumoxydsalzes, so erhält man durch Krystallisation mittelst Weingeist das reine Doppelsalz in Form von spieſsigen Krystallblättchen. Das Salz ist in Wasser sehr schwerlöslich und verhält sich gegen Säure wie das reine Kalksalz. Es krystallisirt mit 2 Aequivalenten Wasser, die es bei 100° C. nicht fahren läſst.

Digitized by Google

1) 0,629 Grm. lufttrockenes Salz gaben 0,197 Grm. schwefelsauren Kalk.

2) 0,3295 Grm. verloren beim Glühen mit Bleioxyd 0,0715 Grm. Ammoniak und Wasser.

3) 0,3775 Grm. verloren beim Glühen mit Bleioxyd 0,0825 Grm. Ammoniak und Wasser.

	Berechnet:		Gefunden: I.	II.	III.
$2PO_5$	144	66,66	—	—	—
CaO	28	12,97	12,90	—	—
AmO	26	20,37	—	21,66	21,85
2HO	18				
	216	100,00.			

Dimetaphosphorsaures Kupferoxydammoniumoxyd.

Zur Darstellung desselben vermischt man die ziemlich concentrirten Lösungen von 2 Aequivalenten dimetaphosphorsaurem Ammoniumoxyd und 1 Aequivalent Kupferchlorid. Das Doppelsalz scheidet sich aus dieser Mischung auf Zusatz von Weingeist in verworrenen nadelförmigen Krystallen aus.

Das Salz besitzt eine lebhaft blaue Farbe und ist in Wasser sehr schwer löslich.

Es krystallisirt gewöhnlich mit 4 Aequivalenten Wasser; aber unter gewissen Umständen, die ich nicht mit Gewiſsheit habe ermitteln können, erhält man das Salz mit 2 Aequivalenten Krystallwasser. Es scheint, als wenn ein groſser Ueberschuſs von Ammoniumoxydsalz die Bildung des letzteren Salzes bewirke.

Das mit 4 Aequivalenten Wasser krystallisirte Salz verliert sein Wasser zum Theil bei gewöhnlicher Temperatur. Bei 100° C. entweichen 2 Aequivalent desselben.

1) 0,343 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 100° C. 0,0235 Grm. Wasser, beim Glühen mit pyrophosphorsaurem Natron 0,061 Grm. Ammoniumoxyd und Wasser und gaben 0,056 Grm. Kupferoxyd.

2) 0,333 Grm. lufttrockene Krystalle verloren beim

Glühen mit pyrophosphorsaurem Natron 0,082 Grm. Ammoniak und Wasser.

	Berechnet.		Gefunden. I.	Gefunden. II.
$2PO_5$	144	58,60	—	—
CuO	39,7	16,17	16,32	—
AmO	26	17,91	17,78	24,63
2HO	18			
2HO	18	7,32	6,85	
	245,7	100,00.		

Das Salz mit 2 Aequivalenten Krystallwasser ist luftbeständig und giebt im Wasserbade sein Krystallwasser nicht ab.

0,414 Grm. lufttrockene Krystalle desselben verloren beim Glühen mit pyrophosphorsaurem Natron 0,081 Grm. Wasser und gaben 0,0720 Grm. Kupferoxyd.

	Berechnet.		Gefunden.
$2PO_5$	144	63,24	—
CuO	39,7	17,44	17,39
AmO	26	19,32	19,56
2HO	18		
	227,7	100,00.	

Die Reihe der Doppelsalze, die sich von der Dimetaphosphorsäure darstellen lassen, ist fast ebenso zahlreich, wie die Menge der möglichen Combinationen zwischen ihren einfachen Salzen. Ich habe sie unmöglich alle genauer untersuchen können. Der Analyse unterwarf ich noch die Ammoniumoxyd-Doppelsalze der Magnesiagruppe, die auf dieselbe Weise gewonnen werden, wie das Kupferoxyddoppelsalz und alle sehr hübsch krystallisiren. Es war mir indeſs unmöglich für den Wassergehalt der Salze hinlänglich übereinstimmende Resultate zu erhalten, um ihnen zuverlässige Formeln zuertheilen zu können. Die krystallisirten Salze verwittern meist alle an der Luft und erhalten weder über Schwefelsäure noch im Wasserbade constante Gewichte. Zu diesen Schwierigkeiten tritt noch der Um-

Digitized by Google

stand hinzu, daſs die Salze, ähnlich wie das Kupferoxyddoppelsalz je nach den Umständen mit verschiedenem Wassergehalt krystallisiren. Den Salzen mit den gröſsten Wassergehalt scheint für die Basen Manganoxydul, Zinkoxyd und Magnesia die gemeinschaftliche Formel $MO . AmO + 2PO_5 + 6HO$ zuzukommen, während das sehr ähnliche Cadmiumoxyddoppelsalz mit 3 Aequivalenten Wasser krystallisirt.

Der dimetaphosphorsaure Baryt bildet weder mit Natron noch mit Ammoniumoxyd Doppelverbindungen. Bei den Versuchen, solche darzustellen, krystallisirt stets das sehr schwerlösliche reine Barytsalz heraus.

Ebenso wenig geht das dimetaphosphorsaure Silberoxyd Doppelverbindungen ein. Aus einer Mischung von salpetersaurem Silberoxyd mit überschüssigem Ammoniumoxydsalz krystallisirt stets reines Silberoxydsalz. Von dem Natronsalz vermag es dagegen, wegen der groſsen Neigung der Basen, Natron und Silberoxyd, zu isomorphischer Gestaltung, ziemlich bedeutende Quantitäten in seine Zusammensetzung aufzunehmen.

Schlieſslich gebe ich in folgendem eine übersichtliche Zusammenstellung sämmtlicher Salze der Dimetaphosphorsäure, deren Formeln in Vorhergehendem durch die Analyse festgestellt worden sind.

a) Einfache Salze.

Wasserfr. dimetaphosphors.	Kupferoxyd	$2CuO . 2PO_5$
Dimetaphosphors.	Natron . . .	$2NaO . 2PO_5 + 4HO$
„	Kali	$2KO . 2PO_5 + 2HO$
„	Ammoniumoxyd	$2AmO . 2PO_5$
„	Silberoxyd . .	$2AgO . 2PO_5$
„	Bleioxyd . .	$2PbO . 2PO_5$
„	Bariumoxyd .	$2BaO . 2PO_5 + 4HO$
„	Calciumoxyd .	$2CaO . 2PO_5 + 4HO$
„	Kupferoxyd .	$2CuO . 2PO_5 + 8HO$
„	Zinkoxyd .	$2ZnO . 2PO_5 + 8HO$
„	Manganoxydul	$2MnO . 2PO_5 + 8HO$
„	Magniumoxyd	$2MgO . 2PO_5 + 10HO$

Digitized by Google

b) Doppelsalze.

Natronkalisalz	$NaO . KO . 2PO_5 + 2HO$
Natronammoniumoxydsalz	$NaO . AmO . 2PO_5 + 2HO$
Bleioxydammoniumoxydsalz	$PbO . AmO . 2PO_5$
Kalkammoniumoxydsalz . .	$CaO . AmO . 2PO_5 + 2HO$
Kupferoxydammoniumoxydsalz	$CuO . AmO . 2PO_5$

Verhalten der übrigen Basen beim Zusammenschmelzen mit Phosphorsäure.

Die Entstehung der Dimetaphosphorsäure in ihrer Verbindung mit Phosphorsäure ist durchaus gebunden an das Vorhandenseyn dieser Basis. Kupferoxyd mit Phosphorsäure, zu gleichen Aequivalenten bis zur Vertreibung alles Wassers erhitzt, bewirkt unter allen Umständen die Ueberführung der Säure in Dimetaphosphorsäure; nie bildet sich eine andere Modification. Wird dagegen die Phosphorsäure mit Natron in gleichem Verhältniſs zusammengeschmolzen, so entsteht, je nachdem die Einwirkung der Temperatur geleitet wird, eine der drei andern bekannten Modificationen der Metaphosphorsäure; aber es gelingt auf keine Weise eine dieser Modificationen in ihrer Verbindung mit Natron in Dimetaphosphorsäure überzuführen.

Dieser eigenthümliche Einfluſs eines speciellen Körpers auf die Bildung eines anderen, ist gewiſs eine Erscheinung von der gröſsten Wichtigkeit. Das Interesse, welches dieselbe erweckt, stellt zunächst die Frage, welche Wirkung, diesem verschiedenen Verhalten des Natrons und Kupferoxyds gegenüber, die übrigen Basen beim Zusammenschmelzen mit Phosphorsäure auf deren Gestaltung ausüben.

Ich habe diese Frage zum Gegenstand meiner weiteren Versuche gemacht. Ich schlug dabei dasselbe Verfahren ein, das ich zur Darstellung und Untersuchung des dimetaphosphorsauren Kupferoxyds befolgt habe. Von sämmtlichen stärkeren Metalloxydbasen erhielt ich dem Kupferoxydsalz ähnliche unlösliche krystallinische Verbindungen. Leider ist es mir bei vielen derselben nicht gelungen, die in ihnen enthaltene Säure auf andere Basen zu übertragen,

Digitized by Google

der einzige Weg, auf dem es bis jetzt möglich ist, die Natur derselben mit Bestimmtheit zu ermitteln.

Phosphorsäure und Manganoxydul.

Dampft man irgend eine Verbindung des Manganoxyduls mit überschüssiger Phosphorsäure ab und erhitzt, so ist der Vorgang ganz derselbe, wie bei der Darstellung des dimetaphosphorsauren Kupferoxyds. Der Proceſs durchläuft dieselben Stadien, die ich dort ausführlicher beschrieben habe. Man erhält ein röthlichweiſses Manganoxydsalz, das dieselbe charakteristische Unlöslickkeit in fast allen Agentien besitzt, wie das Kupferoxydsalz. In der überschüssigen Phosphorsäure löst es sich beim Glühen in viel geringerem Maaſse wieder auf, als das dimetaphosphorsaure Kupferoxyd. Es krystallisirt aus der Lösung desselben unter denselben Bedingungen wie jenes.

Zum Studium der in dem Salze enthaltenen Säure versuchte ich eine Umsetzung desselben mit den löslichen Verbindungen der Alkalien. Dieselbe ist bedeutend schwieriger als die des dimetaphosphorsauren Kupferoxyds. Sie gelingt am besten durch Digeriren mit einer Lösung von kohlensaurem Natron. Von Schwefelnatrium wird das Salz selbst beim Erwärmen fast gar nicht angegriffen; Schwefelammonium wirkt nicht viel besser.

Das durch Umsetzung erhaltene Natronsalz war *dimetaphosphorsaures Natron.* Schon an seinen physikalischen Eigenschaften war es leicht als solches zu erkennen. Es stimmte in allen Reactionen mit demselben überein. Zur Bestätigung habe ich den Wassergehalt des krystallisirten Salzes bestimmt.

0,4645 Grm. lufttrockne Krystalle verloren beim Glühen 0,072 Grm. Wasser. Diese Zahlen ergeben 15,50 Proc. Wasser. Die Formel des dimetaphosphorsauren Natrons verlangt 14,88 Proc. Wasser.

Das geglühte und geschmolzene wasserfreie Salz reagirt vollkommen neutral und besitzt alle Eigenschaften des geschmolzenen metaphosphorsauren Natron Graham's, Be-

Digitized by Google

weis genug, daſs es eine der Formel $2NaO \cdot 2PO_5$ entsprechende Zusammensetzung besitzt.

Das Manganoxydul liefert demnach beim Zusammenschmelzen mit Phosphorsäure dieselbe Modification der Metaphosphorsäure als das Kupferoxyd. Das entstehende Salz ist *wasserfreies dimetaphosphorsaures* Manganoxydul.

Wie beim Kupferoxyd, so erhält man auch beim Manganoxydul stets dieselbe Verbindung, sobald man Phosphorsäure bis zur Vertreibung des basischen Wassers mit einem gleichen Aequivalent der Base zusammen erhitzt. Es ist mir nicht gelungen durch eine besondere Methode der Erhitzung eine andere Modification als die Dimetaphosphorsäure hervorzubringen. Das dimetaphosphorsaure Manganoxydul kann über einer Berzelius'schen Lampe für sich nicht zum Schmelzen gebracht werden.

Phosphorsäure und Zinkoxyd.

Die Darstellung des Zinkoxydsalzes ist ganz dieselbe, wie des Manganoxydulsalzes. Das Salz scheidet sich, sobald die Phosphorsäure in die einbasische Modification überzugehen beginnt, als ein weiſses undeutlich krystallisirtes Pulver aus. Es löst sich mit derselben Leichtigkeit wie das Kupferoxydsalz in der überschüssigen Phosphorsäure wieder auf, wenn die Temperatur bis zur Rothglühhitze gesteigert wird und kann durch allmälige Abkühlung unter fleiſsigem Rühren aus dem klaren Fluſs in hübschen deutlichen Kryställchen erhalten werden.

Das Salz widersteht mit der gröſsten Hartnäckigkeit allen sauren und alkalischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von concentrirter Schwefelsäure, bei Anwendung von Siedhitze. Durch Schmelzen mit kohlensaurem Natronkali wird es mit Leichtigkeit und vollkommen aufgeschlossen. Beim Behandeln der aufgeschlossenen Masse mit Wasser bleibt das Zinkoxyd ganz frei von Phosphorsäure, aber durch Natrongehalt verunreinigt zurück. Zur quantitativen Bestimmung wurde dasselbe in Salzsäure gelöst und durch kohlensaures Natron gefällt.

Digitized by Google

0,3900 Grm. geglühtes Salz gaben 0,1425 Grm. Zinkoxyd.

	Berechnet.		Gefunden.
PO_5	71	63,98	—
Zno	40,5	36,02	36,53
	112,5	100,00.	

Das Salz erleidet weder durch Kochen mit Schwefelnatriumlösung noch mit Schwefelammoniumlösung eine merkliche Zersetzung. Die Uebertragung der in demselben enthaltenen Säure auf andere Salzbasen gelingt am besten durch Digeriren mit den Lösungen der kohlensauren Alkalien.

Ich habe das Natron- und Ammoniumoxydsalz in krystallisirter Form dargestellt. Die Untersuchung zeigte, daſs es Verbindungen der *Dimetaphosphorsäure* waren. Das beim Glühen des Natronsalzes zurückbleibende gewöhnliche metaphosphorsaure Salz reagirte vollkommen neutral. 0,4645 Grm. krystallisirtes Natronsalz verloren beim Glühen 0,072 Grm. entsprechend 15,60 Proc. Wasser. Die Berechnung verlangt 14,88 Proc. Wasser.

Die durch Einwirkung des Zinkoxyds entstehende Metaphosphorsäure ist demnach ebenfalls *Dimetaphosphorsäure*. Das oben beschriebene Zinkoxydsalz ist wasserfreies dimetaphosphorsaures Zinkoxyd und erhält die Formel $2ZnO, 2PO_5$. Auch das Zinkoxyd liefert beim Erhitzen mit einem gleichen Aequivalent von Phosphorsäure nie eine andere Modification als die Dimetaphosphorsäure.

Phosphorsäure mit Kobaltoxydul, Nickeloxydul, Eisenoxydul und Magnesia.

Nach dem Vorhergehenden läſst sich vermuthen, daſs die übrigen Glieder der Magnesiagruppe ein gleiches Verhalten gegen Phosphorsäure zeigen würden, wie das Zinkoxyd und Manganoxydul. Meine Versuche haben mir indeſs hierüber keinen Aufschluſs gegeben.

Eine Verbindung des Eisenoxyduls ist durch Zusammenschmelzen mit Phosphorsäure nicht darstellbar. Das Eisenoxydul oxydirt sich bei der zur Entwässerung der Phosphorsäure nöthigen Temperatur vollständig zu Eisenoxyd.

Digitized by Google

Beim Glühen von schwefelsaurem Eisenoxydul mit Phosphorsäure entweicht schweflige Säure.

Die Verbindungen des Kobaltoxyduls, Nickeloxyduls und der Magnesia sind von Maddrell dargestellt und analysirt worden. Er fand die Zusammensetzung entsprechend der empirischen Formel $MO + PO_5$.

Es ist mir trotz vieler Mühe nicht gelungen, eine Methode ausfindig zu machen, nach welcher sich die in diesen drei Salzen enthaltenen Säuren ohne Veränderung auf andere Basen übertragen lieſsen. Das Nickeloxydulsalz erleidet durch Kochen weder mit kohlensauren Alkalien noch mit Schwefelalkalien die geringste Zersetzung. — Das Kobaltoxydulsalz nimmt zwar nach langem Digeriren mit Schwefelnatrium eine schwarze Farbe an, die auf eine Zersetzung deutet; das Product derselben, das man erhält, ist indeſs zu unbedeutend, um eine genauere Untersuchung derselben zuzulassen. Das Magnesiasalz bietet noch viel weniger Aussicht auf die Möglichkeit einer Umsetzung. Tagelanges Digeriren mit kohlensauren oder gewöhnlich phosphorsauren Alkalien bewirkt nicht die geringste Zersetzung.

Phosphorsäure mit Baryt, Strontian und Kalk.

Die durch Glühen dieser drei Erden mit einem Ueberschuſs von Phosphorsäure sich bildenden Verbindungen sind bereits von Maddrell dargestellt und analysirt worden. Ihre Zusammensetzung entspricht, wie die der vorhergehenden Salze der empirischen Formel $MO . PO_5$.

Ich habe diese Verbindungen auf die verschiedenste Weise dargestellt, aber vergebens mich bemüht, die in denselben enthaltene Säuremodification auf andere Basen zu übertragen. Ich versuchte zu diesem Ende vornehmlich die Digestion mit den Lösungen der kohlensauren Alkalien. Sie war vollkommen erfolglos.

Verspricht zwar nach diesen Versuchen die Befolgung der Methode der Umsetzung keinen Aufschluſs über die Natur der durch die Einwirkung der alkalischen Erden entstehenden Metaphosphorsäuren, so bleibt doch zu hoffen, daſs

daſs es später auf irgend einem anderen Wege gelingen werde, zur Kenntniſs derselben zu gelangen. Vielleicht wird es möglich seyn, nach dem Studium der Doppelverbindungen, die sich auf feurigem Wege von den drei Verbindungen untereinander in constanten Verhältnissen erzeugen lassen, einen Schluſs auf die Constitution der in ihnen enthaltenen Säuren zu thun.

Phosphorsäure und Bleioxyd. Tetrametaphosphorsäure.

Das Verhalten des Bleioxyds beim Abdampfen und Erhitzen mit einem Ueberschuſs von Phosphorsäure ist sehr verschieden von dem der vorhergehenden Basen. Ehe man sicher seyn kann, daſs das sich ausscheidende Salz wirklich die Verbindung einer Metaphosphorsäuremodification ist, löst sich dasselbe in der überschüssigen Phosphorsäure bereits vollkommen wieder auf. Dagegen gelingt es leicht durch allmäliges Abkühlen der klar geschmolzenen Mischung ein Bleioxydsalz in groſsen durchsichtigen prismatischen Säulen krystallisirt zu erhalten. Die ganze Masse bildet gewöhnlich ein verworrenes Krystallgefüge, zusammengekittet durch die amorphe glasige Masse der überschüssigen Phosphorsäure und einer gelöst gebliebenen Quantität von Bleioxyd.

Die überschüssige Bleioxydhaltige Phosphorsäure löst sich sehr schwierig beim Behandeln mit Wasser auf; um so schwieriger, je mehr Bleioxyd sie zurückbehalten hat.

Das Salz ist in Wasser vollkommen unlöslich. Durch Kochen mit Säuren wird es viel leichter zersetzt und aufgelöst als alle vorhergehenden unlöslichen metaphosphorsauren Verbindungen. Starke Glühhitze bringt das Salz zum Schmelzen. Beim raschen Erkalten gesteht es zu einer amorphen Masse. 0,484 Grm. geglühtes Salz gaben 0,303 Grm. phosphorsaure Magnesia.

	Berechnet:		Gefunden:
PO_5	72	39,24	40,19
PbO	111,5	60,76	
	183,5	100,00.	

Der Ueberschuſs von Phosphorsäure erklärt sich aus der Bereitungsweise des Salzes.

Digitized by Google

Das Salz wird durch Behandlung mit den Lösungen der Schwefelalkalien schon in der Kälte mit der gröſsten Leichtigkeit zersetzt. Die bei der Umsetzung resultirenden Salze sind Verbindungen einer *neuen* Säure. Diese Säure ist die fünfte Modification der Metaphosphorsäure.

Während das wasserfreie Bleisalz, in welchem sich die Säure bildet, auſserordentlich leicht und schön krystallisirt, sind die löslichen Verbindungen, die man aus demselben durch Umsetzung mit den Schwefelalkalien erhält, durchaus unkrystallisirbar. Sie besitzen dieselbe Gestaltlosigkeit wie die Salze der gewöhnlichen Metaphosphorsäure, mit denen sie auch im Uebrigen die meiste Aehnlichkeit haben.

Am charakteristischsten von den sonst wenig ausgezeichneten Salzen der Säure ist ihre Verbindung mit Natron. Zersetzt man das wasserfreie, feingepulverte Bleisalz der Säure mit einer Lösung von Schwefelnatrium, so findet unter Wärmeentwicklung eine rasche Umsetzung der beiden Salze statt. Die Mischung quillt bedeutend auf und bildet einen fest zusammenhängenden, elastischen Kuchen, bestehend aus dem Natronsalz der Säure und dem gebildeten feinzertheilten Schwefelblei. Der schwarze Kuchen verschluckt auf Zusatz von Wasser bedeutende Quantitäten desselben, ohne seine zähe elastische Beschaffenheit zu verlieren und eine Trennung des eingemengten Schwefelbleis möglich zu machen. Selbst auf Zusatz von 100 und mehreren Theilen Wasser behält die Lösung des Salzes eine schleimige Consistenz und läſst sich durchaus nicht filtriren.

Ich habe die verschiedensten Mittel, Zusatz von Säuren und Alkalien u. s. w. vergebens versucht, um die Lösung des Natronsalzes filtrirbar zu machen. War das angewandte Bleioxydsalz nicht ganz rein, enthielt dasselbe noch Beimischungen von amorphem Salz, so gelingt es wohl eine sehr verdünnte Lösung des Natronsalzes durch Absetzenlassen ziemlich vom suspendirten Schwefelblei zu trennen. Das Salz wird aus dieser Lösung auf Zusatz von Weingeist mit seinen früheren Eigenschaften wieder ausgeschieden. Es besitzt, auf diese Weise gereinigt, kautschuk-

ähnliche Consistenz, läſst sich zu langen Fäden ausziehen, die beim Loslassen mit groſser Elasticität wieder zusammenschnellen. Die Lösung reagirt vollkommen neutral und trocknet beim Verdunsten zu einer durchsichtigen, rissigen Masse ein, die nicht, wie das gewöhnliche metaphosphorsaure Natron, hygroskopisch ist. Es enthält im lufttrocknen Zustand auf die empirische Formel $MO . PO_5$ ungefähr 2 Aequivalente Wasser. Die Bestimmungen des Wassergehalts zeigten wenig Uebereinstimmung. Beim Glühen schmilzt das Salz, unter Verlust seines Wassers, zu gewöhnlich metaphosphorsaurem Natron von vollkommen neutraler Reaction.

Mit den Lösungen der alkalischen Erden geben die löslichen Salze der Säure Niederschläge, die dem durch Weingeist präcipitirten Natronsalze sehr ähnlich sehen. Es sind in Wasser unlösliche, elastische Massen, die bei längerem Stehen saure Reaction annehmen und sich in gewöhnlich phosphorsaure Salze zersetzen.

Die völlige Gestaltlosigkeit der löslichen Verbindungen der Säure giebt keine Hoffnung, daſs es gelingen werde, durch die Untersuchung ihrer Doppelsalze zu Aufschlüssen über ihre innere Constitution zu gelangen. Wenngleich von dieser Seite rathlos darüber, welche Stelle diese neue Säure in der polymerischen Formelnreihe der Metaphosphorsäuren einzunehmen habe, so glaube ich doch eine Thatsache von gleichem Werthe, wie jene bei der Di- und Trimetaphosphorsäure beobachteten Doppelverbindungsverhältnisse gefunden zu haben, die wenigstens mit groſser Wahrscheinlichkeit auf die ihr zukommende rationelle Formel hinweist.

Schmilzt man dimetaphosphorsaures Kupferoxyd mit mehr als seinem gleichen Aequivalent dimetaphosphorsaurem Natron zusammen und sucht durch allmälige Abkühlung zu krystallisiren, so erhält man, je nachdem die letztere geleitet wurde, in sehr verschiedenem Verhältniſs, drei verschiedene Producte. Die klar geschmolzene homogene Mischung der beiden Salze sondert sich bei der Krystallisa-

tion zum Theil in reines Natronsalz und Kupferoxydsalz, zum Theil bildet sich aus derselben eine Doppelverbindung zu gleichen Aequivalenten der beiden Basen. Diese drei Salze sind Verbindungen ebenso viel verschiedener Säuren. Das Natronsalz, das sich durch Behandlung mit Wasser leicht ausziehen läſst, ist *trime*taphosphorsaures Natron. Die reine Kupferoxydverbindung ist *dime*taphosphorsaures Kupferoxyd, und das Doppelsalz der beiden Basen enthält die Phosphorsäure in derselben Modification, die durch die Einwirkung des Bleioxyds beim Zusammenschmelzen mit derselben hervorgebracht wird.

Dieses Doppelsalz ist ebenso vollkommen unlöslich in Wasser, wie das dimetaphosphorsaure Kupferoxyd und ist von letzterem auf keine Weise zu trennen. Will man daher das Salz rein erhalten, so muſs bei der Darstellung desselben die Sonderung des Natron- und Kupferoxydsalzes verhindert werden. Man erreicht diesen Zweck am vollkommensten, indem man zu der Mischung der beiden neutralen Salze ungefähr ein Viertel der in ihr enthaltenen Menge von freier Phosphorsäure fügt. Die freie Phosphorsäure verhindert die Bildung oder Krystallisation des trimetaphosphorsauren Natrons vollständig. Dieſs erklärt die Wirkung derselben bei dem Proceſs. Man erhitzt die vorher zur klaren wäſsrigen Lösung gebrachte Mischung der beiden Salze bis zu einer Temperatur von etwa 300° C. Das Doppelsalz scheidet sich bei dieser Temperatur in derselben Weise, wie das dimetaphosphorsaure Kupferoxyd aus. Es bildet ein bläulich weiſses, undeutlich krystallinisches Pulver. War das Verhältniſs von Natron zu Kupferoxyd nicht zu sehr von dem von der Berechnung verlangten abweichend, so ist dasselbe vollkommen rein, sowohl von dimetaphosphorsaurem Kupferoxyd, als auch von unlöslichem metaphosphorsauren Natron, durch welches letztere es bei sehr groſsem Ueberschuſs des Natronsalzes verunreinigt werden kann.

Die Verwandlung des Doppelsalzes in das entsprechende Natronsalz durch Digestion mit Schwefelnatriumlösung ge-

Digitized by Google

schieht vollständig, aber mit derselben Schwierigkeit wie die Umsetzung des dimetaphosphorsauren Kupferoxyds. Der hierbei resultirende kautschukähnliche Salzkuchen besitzt ganz dieselben Eigenschaften wie das aus dem Bleioxydsalz erhaltene Natronsalz. Gelingt es, die schleimige Lösung desselben vom suspendirten Schwefelkupfer zu trennen, so erhält man auf Zusatz von Weingeist das Salz als dieselbe kautschukähnliche neutral reagirende Masse, die ich oben beschrieben habe. Obgleich es mir bis jetzt nicht möglich ist, die Identität dieses Salzes mit dem aus dem Bleisalz gewonnenen durch entscheidendere Merkmale, als die übereinstimmenden physikalischen Eigenschaften der beiden Salze darzuthun, so ist doch, da keine Verwechselung mit den Salzen der übrigen Modificationen der Metaphosphorsäure möglich ist, nicht daran zu zweifeln, daſs das Kupferoxydnatrondoppelsalz und das oben beschriebene Bleioxydsalz Verbindungen derselben Säure sind.

Das Kupferoxydnatronsalz bekommt nach den übereinstimmenden Resultaten der Analyse die empirische Formel $CuO . NaO + 2PO_5$.

Das zur Analyse verwendete Salz war aus einer Mischung von etwa 3 Aequivalenten Kupferoxyd mit einem Ueberschuſs von Phosphorsäure gewonnen.

1) 0,781 Grm. geglühtes Salz gaben 0,3485 Grm. Kupferoxyd.

2) 0,798 Grm. von einer andern Darstellung gaben 0,147 Grm. Kupferoxyd.

	Berechnet.		Gefunden. I.	Gefunden. II.
CuO	39,7	18,49	18,96	18,42
NaO	31	14,44	—	—
$2PO_5$	144	67,07	—	—
	214,7	100,00.		

Das vorliegende Verbindungsverhältniſs ist dasselbe wie das der dimetaphosphorsauren Doppelsalze. Die Bleioxydmodification des elastischen Natronsalzes und die Dimeta-

Digitized by Google

phosphorsäure scheinen sich hiernach um dieselbe rationelle Formel zu streiten.

Sofern nicht daran zu zweifeln ist, daſs für die verschiedenen Modificationen der Metaphosphorsäure die im Eingange aufgestellte polymere Formelnreihe als rationeller Ausdruck ihrer verschiedenen Constitution existirt, ist es selbstredend, daſs nur *eine* der beiden verschiedenen Säuren die Formel $2PO_5 . 2HO$ erhalten kann, und die Formel der andern, im Einverständniſs mit den erhaltenen Resultaten sich als ein Multiplum derselben herausstellen muſs.

Das Recht der Dimetaphosphorsäure auf die Formel $2PO_5 . 2HO$ ist bei der Menge von Doppelverbindungen, deren Verhältnisse ihr dasselbe ohne Annahme vindiciren, nicht zu bezweifeln. Die Formel der Bleioxydmodification wird daher die Vervielfältigung zu erleiden haben. Dieselbe ist hiernach mit gröſster Wahrscheinlichkeit das vierte Glied der polymerischen Reihe der Metaphosphorsäuren. Die Säure würde demgemäſs den Namen Tetrametaphosphorsäure erhalten. Ich werde weiter unten zeigen, wie andere gewichtige Gründe diese Annahme entschieden unterstützen, gestehe aber zugleich gern, daſs es zur vollkommenen Begründung derselben noch entscheidendere Resultate bedarf.

Phosphorsäure mit Wismuthoxyd und Kadmiumoxyd.

Das Wismuthoxyd schmilzt wie das Bleioxyd mit überschüssiger Phosphorsäure sehr leicht zu einem klaren Glase zusammen. Die krystallinische Ausscheidung erfolgt beim langsamen Abkühlen bedeutend schwieriger als die des Bleisalzes. Es bedarf eines fortwährenden fleiſsigen Rührens der Mischung mit einem Platinspatel, um sie dazu zu bringen.

Die Darstellung des Kadmiumsalzes ist ganz dieselbe wie die des dimetaphosphorsauren Zinkoxyds.

Die Zersetzung der beiden Salze mit Schwefelnatriumlösung geschieht mit groſser Leichtigkeit. Dieselbe zeigte, daſs die in denselben enthaltene Säure dieselbe Modifica-

Digitized by Google

tion ist, die durch Einwirkung des Bleioxyds auf Phosphorsäure hervorgebracht wird. Es resultirten dieselben elastischen Salzmassen, wie bei der Zersetzung des Bleioxydsalzes oder des Kupferoxydnatrondoppelsalzes mittelst Schwefelnatrium.

Phosphorsäure mit Silberoxyd.

Das Silberoxyd schmilzt mit derselben Leichtigkeit wie das Bleioxyd mit überschüssiger Phosphorsäure zu einem klaren Glase zusammen. Die krystallinische Ausscheidung des Silberoxydsalzes aus der allmälig erkaltenden Mischung erfolgt sehr schwierig.

Das Salz bildet kleine glänzende Krystallschüppchen. Es ist in Wasser vollkommen unlöslich. Die Umsetzung mit Schwefelnatriumlösung geht auſserordentlich leicht unter Wärmeentwicklung von statten. Das resultirende Natronsalz ist gewöhnlich metaphosphorsaures Natron. Die Lösung des Salzes läſst sich mit Leichtigkeit von dem gebildeten Schwefelsilber durch Filtration trennen und wird durch Zusatz von Weingeist in Form einer concentrirten Salzlösung gefällt. Dieselbe hat alle Eigenschaften des durch rasches Abkühlen von geschmolzenen metaphosphorsauren Natrons entstehenden zerflieſslichen metaphosphorsauren Salzes von Graham.

Die Wirkung des Silberoxyds auf die Metaphosphorsäure, indem es damit ein krystallisirtes Salz liefert, ist also dieselbe, wie die des Natrons bei rascher Abkühlung und Vermeidung der Krystallisation.

Auf gleiche Weise wie das Silbersalz läſst sich eine krystallisirte Verbindung des Quecksilberoxyds mit Metaphosphorsäure erhalten. Dieselbe krystallisirt noch weit schwieriger als die Silberoxydverbindung und scheint die Metaphosphorsäure ebenfalls in der gewöhnlichen Modification zu enthalten. Das Quecksilberoxydul geht beim Zusammenschmelzen mit Phosphorsäure unter Verflüchtigung von Quecksilber in Quecksilberoxyd über.

Digitized by Google

Es bleibt nach Vorhergehendem noch zu erörtern, welche Stellen in der oft angezogenen polymeren Reihe für die Metaphosphorsäuren die beiden noch übrigen Modificationen derselben einnehmen werden. Diese beiden Modificationen sind die Säure der unlöslichen metaphosphorsauren Alkalisalze und die gewöhnliche Metaphosphorsäure Graham's.

Leider macht es die Natur der Verbindungen dieser Säuren nicht möglich, auf den bisher befolgten Wegen zu einem bestimmten Aufschluſs über ihre Constitution zu gelangen. Die Versuche, die ich zur Ermittelung desselben angestellt habe, haben wenig entscheidende Resultate gegeben und bedürfen sehr der Bestätigung.

Nach der Bestimmung der Formeln der Di-, Tri- und Tetrametaphosphorsäure bleiben für die beiden Säuren von den Formeln der polymerischen Reihe vornehmlich die Glieder $PO_5 \,.\, HO$, $5PO . 5HO$ und $6PO_5 \,.\, 6HO$ zu berücksichtigen. Die hierüber hinausgehenden polymeren Ausdrücke $7PO_5 \,.\, 7HO$ u. s. w. haben wenig Wahrscheinlichkeit für ihre Existenz.

Von der Modification des *unlöslichen* metaphosphorsauren Natrons sind, wenigstens mit ziemlicher Gewiſsheit, im ganzen drei Verbindungen als bekannt anzunehmen. Diese sind die drei unlöslichen metaphosphorsauren Salze der Alkalien. Die vollkommenste Gleichheit ihrer physikalischen Eigenschaften läſst nicht daran zweifeln, daſs es Verbindungen derselben Modificationen sind, obschon der allein endgültige Beleg auf dem Wege der Uebertragung der Säure auf andere Basen noch fehlt und auch wohl schwerlich wird gewonnen werden können.

Ich habe vergeblich versucht von den genannten drei Salzen Doppelverbindungen zu erzielen. Der einzig mögliche Weg schien mir die Erzeugung der Modification durch Zusammenschmelzen der Phosphorsäure mit einer Mischung der beiden fixen Alkalien. Wird das Kalisalz für sich geschmolzen, so erstarrt dasselbe, wie früher erwähnt wurde, stets als unlösliche, dem unlöslichen metaphosphorsauren

Digitized by Google

Natron entsprechende Verbindung. Wird dagegen dem Kalisalz nur der sechste Theil seines Gewichts von metaphosphorsauren Natron zugesetzt, so bildet sich beim Erkalten der geschmolzenen Mischung keine Spur eines unlöslichen Salzes. Das unlösliche metaphosphorsaure Natron bildet sich mit groſser Leichtigkeit, wenn Natron mit einem geringen Ueberschuſs von Phosphorsäure einer allmälig gesteigerten Erhitzung unterworfen wird. Auf dieselbe Weise läſst sich mit derselben Leichtigkeit das unlösliche Kalisalz erzeugen. Nimmt man dagegen eine Mischung der beiden Basen, so erhält man nie oder nur in höchst geringen Quantitäten ein unlösliches Product, das wahrscheinlich eine bloſse Mischung von Kali und Natronsalz ist.

Dieses Verhalten scheint anzuzeigen, daſs die Modification der unlöslichen metaphosphorsauren Alkalisalze nicht die Fähigkeit besitzt, Doppelsalzverbindungen einzugehen. Ist dieſs aber der Fall, so erhält die Säure nach den als leitend angenommenen Grundsätzen die rationelle Bezeichnung $1PO_5 . 1HO$ und den Namen Monometaphosphorsäure.

Gleich unbefriedigende Resultate ergaben die Versuche, die ich zur Ermittelung der Constitution der gewöhnlich metaphosphorsauren Salze angestellt habe.

Fügt man zu einer wäſsrigen Lösung von gewöhnlich metaphosphorsaurem Natron Salmiak in groſsem Ueberschuſs, so erfolgt eine theilweise Umsetzung der beiden Salze und man erhält auf Zusatz von Weingeist einen syrupartigen Niederschlag einer Doppelverbindung der Metaphosphorsäure mit Natron und Ammoniumoxyd, die sich durch wiederholtes Auflösen in Wasser und Fällen mittelst Weingeist leicht und vollkommen vom beigemischten Chlornatrium und Salmiak reinigen läſst.

Ich habe eine groſse Menge der auf diese Weise erhaltenen zerflieſslichen Doppelverbindungen der Analyse unterworfen. Indeſs jede neue Darstellung gab ein anderes Resultat. Das Verhältniſs des Natrons zum Ammoniumoxyd schwankte von 1 : 1 bis zu 1 : 5 und scheint abhän-

Digitized by Google

gig sowohl von der Menge des angewandten Salmiaks als von der Concentration der Flüssigkeit, aus welcher das Salz durch Weingeist präcipitirt werde. Beachtenswerth ist, daſs die Umsetzung mit Salmiak nie eine vollständige wird. Man mag das erhaltene Doppelsalz noch so oft von neuem mit Salmiak versetzen und präcipitiren, nie geht der Grad der Umsetzung über das Verhältniſs von 1 : 5 der beiden Basen hinaus.

Ich versuchte ferner eine Doppelsalzbildung mit den alkalischen Erden. Versetzt man ein durch Umsetzung mit Salmiak erzeugtes Natronammoniumoxydsalz mit einer zur vollständigen Fällung unzureichenden Menge Chlorcalcium, so erhält man ein Kalkammoniumoxyddoppelsalz in Form eines unlöslichen, käsigen Niederschlags. Auch dieses Salz zeigte keine constante Zusammensetzung. Bei mehreren Darstellungen entsprach der Ammoniumoxydgehalt ziemlich der Formel $5CaO . AmO . 6PO_5$; bei anderen fiel er für dieselbe zu hoch aus.

Diese Resultate sind wenig geeignet eine feste Entscheidung darüber abzugeben, welche Formel den Salzen der gewöhnlichen Metaphosphorsäure beizulegen sey. Die gröſste Wahrscheinlichkeit erhält die Formel $6MO . 6PO_5$. Es bleibt späteren Versuchen überlassen, dieselbe definitiv festzustellen.

Die eigenthümliche Entstehungsweise der verschiedenen Metaphosphorsäuren bietet Stoff zu interessanten Betrachtungen.

Man erlaube mir zur Erleichterung einer übersichtlichen Zusammenstellung der wichtigsten Thatsachen, die sich im Laufe meiner Untersuchung ergeben haben, für die beiden Säuren der gewöhnlichen metaphosphorsauren Salze und der unlöslichen Alkaliverbindungen einstweilen diejenigen Namen gebrauchen zu dürfen, die ich in Vorhergehendem als die ihnen mit groſser Wahrscheinlichkeit zukommenden bezeichnet habe.

Die *Mono*metaphosphorsäure entsteht durch die Einwir-

Digitized by Google

kung der drei Alkalien. Ihre Bildung findet *immer* statt, sobald Kali und Phosporsäure zu gleichen Aequivalenten zusammengeglüht werden. Sie entsteht in Verbindung mit Ammoniumoxyd durch Erhitzen des dimetaphosphorsauren Salzes dieser Base bis zu 250° C. In ihrer Verbindung mit Natron entsteht sie neben der Tri- und Hexametaphosphorsäure unter gewissen Umständen.

Die *Di*metaphosphorsäure wird unter allen Umständen erzeugt, sobald die Phosphorsäure mit einem gleichen Aequivalent der isomorphen Basen Kupferoxyd, Zinkoxyd und Manganoxydul zusammen erhitzt wird. Nie habe ich ihre Entstehung in Verbindung mit einer anderen Basis, als den drei genannten wahrgenommen.

Die *Tri*metaphosphorsäure bildet sich durch Krystallisation einer geschmolzenen Mischung von gleichen Aequivalenten Phosphorsäure und Natron bei allmäliger Erkaltung. Es giebt keine andere Entstehungsweise dieser Säure.

Die *Tetra*metaphosphorsäure entsteht durch die Einwirkung der Basen Bleioxyd, Wismuthoxyd und Cadmiumoxyd, sowie einer Mischung von gleichen Aequivalenten Kupferoxyd und Natron.

Die *Hexa*metaphosphorsäure endlich bildet sich beim Glühen von Phosphorsäurehydrat, beim raschen Abkühlen des geschmolzenen Natronsalzes und durch Einwirkung des mit dem Natron isomorphen Silberoxyds.

Die Entstehung irgend einer der fünf Modificationen ist durchaus gebunden an das Vorhandensein derjenigen Basen, in Verbindung mit welchen sie nach vorhergehender Zusammenstellung erhalten werden.

Dieſs ist offenbar eine Thatsache von der gröſsten Bedeutung. Sie bereichert den Kreis unserer Erfahrungen um eine ganz neue Erscheinung für die mir bis jetzt kein Analogon auffindbar zu seyn scheint. Ich hebe sie als das wichtigste Resultat meiner Untersuchung hervor.

Welcher ist der Grund dieser specifischen Wirkung der verschiedenen Basen? —

Für die Beantwortung dieser Frage scheint mir in dem

Digitized by Google

Wesen der Modificirung, wie wir es nach Vorhergehendem kennen gelernt haben, ein leicht verständlicher Fingerzeig zu liegen.

Die verschiedenen Modificationen der Metaphosphorsäure werden, ganz allgemein, hervorgebracht, indem der Körper PO_5 in seiner wasserfreien Verbindung mit den betreffenden Basen durch die Einwirkung der Hitze eine bestimmte polymerische Gestaltung annimmt. Es ist keine Frage, daſs in der entstehenden Verbindung, die je nach der Betrachtungsweise durch die allgemeinen Formelausdrücke $nMO . nPO_5$ oder $nMPO_6$ wiedergegeben wird, das Atom des Metalloxyds in gleicher Complexion enthalten ist, als das Phosphorsäureatom. Wenn wir nun sehen, daſs die Phosphorsäure in Verbindung mit Kupferoxyd sich stets zu der Gruppe $2CuO . 2PO_5$ gestaltet, während andere Basen unter denselben Bedingungen mit ihr Verbindungen von einem anderen Polymerieverhältniſs eingehen, so liegt nichts näher, als zu vermuthen, daſs diese besondere Wirkung des Kupferoxyds darin seinen Grund habe, daſs die Atome des *Kupferoxyds selbst* vorzugsweise die Fähigkeit und Neigung besitzen, sich zu Doppelatomen zu gestalten. In gleicher Weise erklärt sich dann die specifische Wirkung aller übrigen Basen. Das Natron erhält je nach den Verhältnissen die Neigung, sich zu einfachen, dreifachen und sechsfachen Atomen zu gruppiren, während das Kali vorzugsweise in seiner einfachen Atomgestalt beharrt, u. s. w.

Eine solche Annahme, die weiter ausgedehnt allen Körpern die Fähigkeit zuspricht, verschiedene polymere Atomgestaltungen anzunehmen, wird sowohl durch Vernunftgründe, als durch manche Erfahrung unterstützt. Es läſst sich nicht gut annehmen, daſs die Natur nur *einzelne* Körper mit einer Eigenschaft versehen habe, die so sehr den Charakter einer allgemeinen an sich trägt, wie die Modificationsfähigkeit der Metaphosphorsäure. Es scheint vielmehr von vorneherein wahrscheinlich, daſs die Natur das Grundwesen einer solchen Erscheinung als ein ganz gewöhnliches Mittel zur

Digitized by Google

Entfaltung ihrer unendlichen Mannigfaltigkeit benutze. In der That: welchen principiellen Unterschied sind wir zu machen berechtigt zwischen den zahlreichen Beispielen von Dimorphie und dem Modificationswesen der Phosphorsäure. Wäre die Beständigkeit der verschiedenen Metaphosphorsäuren nicht so groſs, als sie ist, und erlaubte es dieselbe nicht die Säuren aus ihren verschiedenen Verbindungen auf andere Basen zu übertragen, würden wir wohl Veranlassung gefunden haben, die Existenz der verschiedenartigen metaphosphorsauren Salze von den gewöhnlichen Fällen der Dimorphie zu unterscheiden?

Frankenheim hat gezeigt, daſs die beiden dimorphen Arten des Quecksilberjodids selbst in Dampfform ihre Verschiedenheit beibehalten. Er fand, daſs, bei vorsichtiger Erhitzung, das rothe Jodid sich als rothes, das gelbe als gelbes Jodid verflüchtige und condensire. Die Beobachtung von H. Rose läſst nicht daran zweifeln, daſs die glasige arsenige Säure sich bei ihrer Auflösung in Salzsäure mit Beibehaltung ihrer Eigenthümlichkeit löse und erst durch die Krystallisation in die andere dimorphe Form übergehe. Diese Beobachtungen zeigen aber aufs deutlichste, daſs die Dimorphie mehr als eine äuſsere Formverschiedenheit ist; sie machen es höchst wahrscheinlich, daſs die Verschiedenheit der dimorphen Körper eine gleichbegründete und theoretisch gleichwerthige wie die der Metaphosphorsäuremodification sey. Es steht zu hoffen, daſs wir mit der Zeit ebenso wie bei den Metaphosporsäure-Modificationen dahin gelangen werden, diese Verschiedenheit durch rationelle Formelausdrücke wiederzugeben. Vielleicht liegt in einem genauen Studium der Atomvolumverhältnisse dimorpher und polymerer Körper ein Weg, um zum Aufschluſs über die Constitution derselben zu gelangen.

Das Verhalten des Kupferoxyds zur Phosphorsäure macht es sehr wahrscheinlich, daſs diese Base in ihren wasserfreien Verbindungen die Neigung besitze, sich stets zu Doppelatomen zu gruppiren. Ist dieſs der Fall, so erhält die früher beschriebene Verbindung der Tetrametaphosphorsäure

Digitized by Google

unbedingt die rationelle Formel $2CuO . 2NaO . 4PO_5$ und die Zulässigkeit des ihr auf Grund dieser Verbindung einstweilen gegebenen Namens vollkommene Bestätigung.

Die vorliegende Untersuchung wurde in dem Laboratorium des Herrn Prof. H. Rose ausgeführt, dessen gütige Unterstützung mich zum wärmsten Dank verbindet.

V. *Ueber den Einfluſs der umgebenden Mittel auf das Glühen durch Voltaismus; von Hrn. W. R. Grove.*

(*Philosoph. Magazine Vol. XXXV p.* 114.)

Im *Philosophical Magazine*, Decemberheft 1845 [1]), wies ich auf einen auffallenden Unterschied hin, der bei der in einem Draht durch einen Volta'schen Strom erzeugten Wärme auftritt, je nachdem dieser Draht von atmosphärischer Luft oder Wasserstoffgas umgeben ist; und in der Baker'schen Vorlesung für 1847 gab ich einige fernere Versuche über diesen Gegenstand, wobei der Draht in Atmosphären von verschiedenen Gasen zum Glühen gebracht ward, während ein in die Kette eingeschaltetes Voltameter eine Gasmenge lieferte, die zu der im Draht entwickelten Wärme in einem umgekehrten Verhältniſs stand. Durch ein in gegebenem Abstand aufgestelltes Thermometer wurde gezeigt, daſs die strahlende Wärme in einem directen Verhältniſs zur sichtbaren Wärme stand.

Obschon das Phänomen scheinbar abnorm war, so lieſs es sich doch möglicherweise durch bekannte physische Agentien erklären, z. B. durch Verschiedenheit in der specifischen Wärme der umgebenden Media, in dem elektrischen Lei-

1) In einer Notiz über die Anwendung des Volta'schen Glühens zur Grubenbeleuchtung. Siehe auch den spätern Aufsatz in dies. Ann. Bd. 71 S. 196. P.

Digitized by Google

tungsvermögen derselben oder in der Beweglichkeit ihrer Theilchen, vermöge welcher die Wärme durch Molecularströme mit verschiedenen Graden von Schnelligkeit fortgeführt worden wäre. Die Untersuchung dieser Fragen bildet den Gegenstand des vorliegenden Aufsatzes.

Der Apparat war wie in Fig. 11. Taf. I. eingerichtet. Zwei Glasröhren, *A* und *B*, von 1,5 Zoll Länge und 0,3 Zoll innerem Durchmesser, waren an beiden Enden durch Korke verschlossen, in welche Kupferdrähte hineinreichten, deren Enden durch einen schraubenförmigen Platindraht von $\frac{1}{90}$ Zoll Durchmesser und 3,7 Zoll Länge, im ausgestreckten Zustande, verbunden waren. Die Röhre *A* war mit Sauerstoff gefüllt, die Röhre *B* mit Wasserstoff, und beide so zubereitete Röhren waren in zwei getrennte, einander in jeder Beziehung ähnliche Gefäſse getaucht, die 3 Unzen Wasser enthielten. In das Wasser eines jeden Gefäſses brachte man ein Thermometer, und die Kupferdrähte verband man so, daſs sie hintereinander den Schlieſsungsbogen einer Salpetersäure-Batterie von acht Zellen, jede von acht Quadratzoll wirkender Fläche, bildeten. Als geschlossen ward, gerieth der Draht in der Sauerstoff haltenden Röhre in Weiſsgluth, während der im Wasserstoffgas nicht sichtbar glühte. Die Temperatur des Wassers, die zu Anfange des Versuchs in jedem Gefäſse 60° F. betrug, stieg innerhalb fünf Minuten in dem die Wasserstoff-Röhre umgebenden Wasser auf 70° F. und in dem die Sauerstoff-Röhre einschlieſsenden auf 81° F. [1]).

1) Nach der Veröffentlichung der Baker'schen Vorlesung ist mein Versuch über die eigenthümliche Wirkung des Wasserstoffgases auf den glühenden Draht in einem Aufsatz von Hrn. Matteucci erwähnt worden, welchen ich, obwohl er kurz nach seiner Veröffentlichung in meine Hände gekommen war, dennoch zu meinem Bedauren noch nicht mit der gehörigen Achtsamkeit gelesen hatte. Seit der Beendigung der in diesem Aufsatz beschriebenen Versuche habe ich ihn jedoch gelesen und daraus ersehen, daſs ich ausführte, was mir von meinem Freunde angerathen ward. Zu einem anderen Zweck machte Hr. Matteucci einen einigermaſsen ähnlichen Versuch wie den obigen, jedoch darin wesentlich von dem meinigen verschieden, daſs er zuerst mit dem einen, und dann

Bevor ich in weitere Details der Versuche eingehe, muſs ich das Auſserordentliche dieses Resultats hervorheben. Ein und derselbe Strom oder ein und dieselbe Elektricitätsmenge geht durch zwei ähnliche Drahtstrecken, die in dieselbe Menge Flüssigkeit eingetaucht sind, und dennoch scheint, weil sie von einer dünnen Hülle verschiedener Gase umgeben sind, ein groſser Theil der Wärme, welcher in der einen Strecke entwickelt wird, in der andern zu verschwinden.

Aehnliche Versuche mit andern Gasen in dem ersten Rohre und Wasserstoff in dem zweiten gaben folgende Resultate. In fünf Minuten stieg das Thermometer von 60° F.

in Wasserstoff	auf 69°,5;	in Stickstoff	auf 81°,5
-	- 70°,5;	- Kohlensäure	- 80°,0
-	- 70°,0;	- Kohlenoxyd	- 79°,5
-	- 70°,5;	- Oelbild. Gas	- 76°,5 [1]).

An einem anderen Tage stellte ich folgende Versuche an. Alle Umstände dabei waren dieselben, mit Ausnahme einer gröſseren Stärke des Stroms, weshalb ich sie nicht mit den obigen zusammengestellt habe. In fünf Minuten stieg das Thermometer von 60° F.

in Sauerstoff	auf 82°;	in Steinkohlengas	auf 76°
- Wasserstoff	- 77 ;	-	- 82°,5

woraus hervorgeht, daſs das Steinkohlengas, was seine abkühlende Wirkung betrifft, zwischen Wasserstoff und ölbildendem Gase steht.

An

mit dem anderen Gase operirte, und somit nicht die Wirkungen einer und derselben Elektricitätsmenge verglich. Ich kann nicht ganz mit den Schlüssen übereinstimmen, die er aus diesen und andern von ihm erwähnten Versuchen zieht, will sie jedoch hier nicht angreifen, da es mich zu weit von dem Hauptpunkte meines Aufsatzes abführen würde.

1) Ich habe vielleicht zu bemerken, daſs mehre Probeversuche gemacht wurden, um den Apparat zu prüfen. So wurden beide Röhren mit gleichen Gasen gefüllt, wo dann die Thermometer in beiden Gefäſsen gleiche Angaben lieferten. Auch wurden die Röhren in Bezug auf die Gefäſse und die in ihnen enthaltenen Gase mit einander vertauscht. Das Wasser wurde immer umgerührt, um seine Temperatur vor der Ablesung gleichförmig zu machen.

Digitized by Google

An einem andern Tage wurden Schwefelwasserstoffgas respective mit Sauerstoff und Wasserstoff verknüpft. Im Schwefelwasserstoff glühte der Draht anfangs etwas schwächer als im Sauerstoff, allein bald wurde das erstere Gas rasch zersetzt; es lagerte sich Schwefel auf die Innenwand der Röhre ab und in dem Maaſse nahm das Glühen an Stärke ab, so daſs es zuletzt kaum das im Wasserstoff übertraf, wie dann auch das Gas jetzt fast reiner Wasserstoff war. Unter gleichen Umständen wie zuvor stieg das Thermometer in fünf Minuten von 60° F.

in Sauerstoff	auf 86°;	in Schwefelwasserstoff	auf 76°
- Wasserstoff	- 79 ;	- - -	- 81°,5

Dieſs Resultat würde den Schwefelwasserstoff zwischen Wasserstoff und Steinkohlengas setzen; allein da sich das erstere Gas rasch zersetzte, so wurde der gröſsere Theil des Versuchs mit einem kleine Mengen Schwefel enthaltenden Wasserstoffgase und nicht mit Schwefelwasserstoffgas gemacht. Ich glaube daher, daſs das Schwefelwasserstoffgas, oder das aus gleichen Aequivalenten seiner beiden Elemente bestehende Gas, weiter absteht vom reinen Wasserstoffgas, wahrscheinlich in seiner erkaltenden Wirkung dem Kohlenoxyd und der Kohlensäure gleich ist.

In Phosphorwasserstoffgas wird der Platindraht zerstört, indem er sich, so wie er zum Glühen kommt, mit dem Phosphor verbindet, wodurch das Verhalten dieses Gases zu anderen nicht ermittelt werden kann.

Oxydul und Oxyd des Stickstoffs werden, wie ich schon in der Baker'schen Vorlesung angegeben, vom glühenden Draht zersetzt; sie sind in ihrer Wirkung, wie die atmosphärische Luft, möglichst nahe ihren Bestandtheilen gleich.

In Aetherdampf erlischt das Glühen des Drahts beinahe so vollständig wie in Wasserstoffgas; ich habe die Wirkung noch nicht verglichen, halte sie aber beinahe für gleich der des Steinkohlen- und des ölbildenden Gases.

In meinen früheren Versuchen fand ich für die Gase, wenn die Stärke des Glühens umgekehrt proportional ge-

Digitized by Google

setzt wurde dem durch das Voltameter gemessenen Leitvermögen des Drahts, folgende Ordnung [1]).

Gas in Umgebung des Drahts.	Gasentwicklung im Voltameter pro Minute.
Wasserstoff	7,7 Kbkzll.
Oelbildendes Gas	7,0 -
Kohlensäure	6,6 -
Kohlenoxyd	6,6 -
Sauerstoff	6,5 -
Stickstoff	6,4 -

Angenommen, bei den gegenwärtigen Versuchen sey die Wärme des Wassers eine richtige Anzeige der Stärke des Glühens des Drahtes, so ist die Ordnung dieselbe in beiden Versuchsreihen. Der Wasserstoff steht jedoch in seiner Wirkung auf den glühenden Draht sowohl vom Sauerstoff als vom Stickstoff so weit ab, daſs ich, um die relative Stellung dieser letzten beiden Gase genauer zu ermitteln, sie gegeneinander und nicht gegen Wasserstoff nochmals durch einige Versuche prüfte. Ich wiederholte zunächst meine früheren Versuche mit diesen beiden Gasen, und veränderte dabei die Umstände nur in der von den gegenwärtigen Versuchen angegebenen Weise, welche letztere, weil bei ihnen das Gefäſs, statt der äuſseren Atmosphäre ausgesetzt zu seyn, in eine gegebene Wassermenge getaucht war, eine gröſsere Gleichheit in der abkühlenden Wirkung der Umgebung gaben und mir Gelegenheit verschaften, beide Methoden in Einem Experiment zu combiniren.

Ich füllte beide Röhren *A* und *B* mit Sauerstoff, und schloſs ein Voltameter in die Kette ein. Nach 2 Minuten waren 3,43 Kbzll. Wasserstoff im Voltameter entwickelt und das Thermometer in jeder Zelle von 60° auf 63° gestiegen. Ein ähnlicher Versuch mit Stickgas gab in 2 Minuten 3,4 Kbzll. Wasserstoffgas und ein Steigen des Thermometers von 60° auf 63°.

Diese Versuche stimmen mit meinen früheren in Betreff des Voltameters, geben aber für das Thermometer keinen

1) *Philosoph. Transact.* 1847. *p.* 2. (Ann. Bd. 71. S. 194.)

Digitized by Google

Unterschied zwischen Sauerstoff und Stickstoff. Ich combinirte daher bei den folgenden drei Versuchen Stickstoff mit Sauerstoff in dem Apparat Fig. 11. Taf. I. Unter völlig gleichen Umständen wie früher stieg das Thermometer in fünf Minuten von 60° F.

I.	in Sauerstoff auf	71°5;	in Stickstoff auf	73°
II.	- -	- 77 ;	- -	- 76
III.	- -	- 75 ;	- -	- 76
Mittel	-	- 74,5;	- -	- 75

Nach dem ersten Versuch hatte die Batterie etwas an Kraft gewonnen, allein da beide Drähte Theile derselben Leitung bildeten, afficirten diese Veränderungen nicht die vergleichenden Resultate. Der zweite Versuch giebt dem Sauerstoff und Sickstoff eine umgekehrte Stellung als der erste und dritte; allein die Gase kommen einander in dem Kühlvermögen so gleich, daſs diese geringen Unterschiede nicht viel bedeuten. Ich stellte sie jedoch noch ferner auf die Probe. Ich verknüpfte Sauerstoff und Stickgas nach einander mit Kohlensäure und erhielt folgende Resultate. In 5 Minuten stieg das Thermometer von 60° F.

I.	in Sauerstoff auf	75°;	in Kohlensäuregas auf	75°
II.	- -	- 76 ;	- - -	- 75
I.	- Stickstoff	- 74 ;	- - -	- 73
II.	- -	- 73 ;	- - -	- 72,5

Beim letzten Versuch hatte die Batterie etwas an Kraft verloren. Beide Gase, Sauerstoff und Stickstoff, zeigten ein geringeres Kühlvermögen als die Kohlensäure, allein der Sauerstoff kam ihr näher als der Stickstoff, darin übereinstimmend mit dem früheren Versuch. Aus Allem erhellt, daſs der Sauerstoff eine etwas schwächere Kühlwirkung auf den glühenden Draht ausübt als der Stickstoff; indeſs können diese Gase für die Zwecke dieses Aufsatzes beinahe als gleich betrachtet werden. Atmosphärische Luft übt eine ähnliche Wirkung aus wie Sauerstoff und Stickstoff für sich. Allein ich bin zu glauben geneigt, daſs bei der Berührung der atmosphärischen Luft mit dem glühenden Draht, etwas salpetrige Säure gebildet werde; denn wenn Lackmuspapier über dem voltaisch erglühenden Draht

gehalten wird, zeigen sich auf der Strecke gerade über dem Draht schwache, aber deutliche rothe Flecke.

Um zu ermitteln, ob die specifische Wärme der umgebenden Media die Ursache der Erscheinung sey, untersuchte ich nun die Wirkung des den Volta'schen Strom leitenden Drahts auf Flüssigkeiten. Alle Umstände waren wie bei den früheren Versuchen, und 3 Unzen Wasser umgaben gleiche Mengen der folgenden Flüssigkeiten. In 5 Minuten stieg das Thermometer von 60° F.

in Wasser	auf 70°,3;	in Terpenthinöl	auf 88°,0
-	- 70 ,3;	- Schwefelkohlenstoff	- 87 ,1
-	- 69 ,0;	- Olivenöl	- 85 ,0
-	- 70 ,1;	- Naphtha	- 78 ,8
-	- 70 ,5;	- Alkohol sp. Gr. 0,84	- 77 ,0
-	- 68 ,5;	- Aether	- 76 ,1

Auf den letzten Versuch gebe ich nicht viel, da die Batterie schwächer wirkte. Jedes der obigen Resultate ist das Mittel aus drei Versuchen, bei denen die übrigen Flüssigkeiten nur sehr unbedeutende Verschiedenheiten zeigten, der Aether aber gab so bedeutende Schwankungen in den Resultaten, daſs ich keinen groſsen Werth darauf lege. Die Leichtigkeit, womit der Aether verdampft und siedet, erfordert die Anwendung gröſserer Mengen von ihm; allein da dann auch, zum Behufe des Vergleichs, alle übrigen Flüssigkeiten in gröſserer Menge hätten genommen werden müssen, so hielt ich es nicht für werth, die ganze Reihe noch einmal zu wiederholen.

Man wird bemerken, daſs die Wirkungen bei den obigen Flüssigkeiten keineswegs in directer Beziehung zu deren specifischen Wärmen stehen; dieſs bestätigte sich ferner als ich ein Gas mit einer Flüssigkeit verglich, nämlich Wasserstoff mit Wasser. Alle Umstände waren wie zuvor, die Röhre *A* mit Wasserstoffgas und die Röhre *B* mit Wasser gefüllt, beide eingetaucht in 3 Unzen Wasser. In fünf Minuten stieg das Thermometer von 60° F.

auf 75°,5 in Wasserstoffgas, und auf 72° in Wasser.

Dieser Versuch zeigt bündig die Unmöglichkeit, das betrachtete Phänomen durch specifische Wärme allein zu er-

Digitized by Google

klären; und wenn auch ohne Zweifel die specifische Wärme einigen Einfluſs auf die abkühlenden Wirkungen verschiedener Gase und Flüssigkeiten haben muſs, so ist sie doch anscheinend von sehr geringer Bedeutung im Vergleich zur wahren physischen Ursache der Unterschiede, worin übrigens dieselbe auch bestehen möge.

Angenommen, wie es Faraday behauptet [1]), die Gase besitzen ein schwaches Leitvermögen für die Voltasche Elektricität, und vorausgesetzt, der Wasserstoff habe, wegen seiner groſsen Analogie im chemischen Charakter mit den Metallen, ein stärkeres Leitvermögen als die übrigen Gase, so würde dieſs die eigenthümliche Wirkung desselben auf den glühenden Draht erklären, da dann ein Theil des Stroms, statt durch den Draht zu gehen, von dem umgebenden Gase fortgeführt würde. Um dieſs zu ermitteln, stellte ich folgende Versuche an.

I. In das geschlossene Ende einer gekrümmten Röhre Fig. 12. Taf. I. schmolz ich einen gebogenen Platindraht (*loop of platinum wire*) *AB* und zwei getrennte Platindrähte *C* und *D* hermetisch ein. Die Enden der letzteren waren einander so nahe wie möglich und ihr Zwischenraum war wieder dicht über dem Scheitel des gebogenen Drahts. Die Röhre war mit Wasserstoffgas gefüllt und der Draht *AB* verbunden mit einer Volta'schen Batterie von hinreichender Stärke, um ihn auf den höchsten Grad des Glühens zu versetzen, den er ohne Schmelzung ertragen konnte. Nun wurden *C* und *D* verbunden mit den Polen einer anderen Batterie, in deren Kreis zugleich ein empfindliches Galvanometer eingeschaltet worden war. Es konnte indeſs an der Galvanometernadel nicht die geringste Wirkung beobachtet werden, und eben so negativ war der Erfolg als die Röhre mit atmosphärischer Luft gefüllt ward.

II. Nun wurden parallele Stücke Platindrähte so vorgerichtet, daſs sie einander möglichst nahe waren (Fig. 13. und jedes von ihnen durch eine Batterie für sich zum vol-

1) *Experiment. Research.* §§. 272, 441. u. 444.

len Glühen gebracht werden konnte. Umgeben von Atmosphären von atmosphärischer Luft oder von Wasserstoffgas, konnte mit einer Salpetersäure-Batterie von 10 Zellen bei vollem Glühen nicht die geringste Leitung quer durch den Zwischenraum beider Drähte entdeckt werden. Selbst als die Güte des Hrn. Gassiot mir erlaubte, diesen Versuch mit seiner Salpetersäure-Batterie von fünfhundert wohl isolirten Zellen zu wiederholen, und als die glühenden Drähte bis auf 0,02 Zoll einander genähert wurden, leitete die Luft nicht. Als sie einander noch mehr genähert wurden, kamen sie in Schlagweite, wurden augenblicklich geschmolzen und die Galvanometernadel, welche bis dahin vollkommen ruhig gewesen war, wurde rasch herumgeschleudert.

Hieraus halte ich mich zu dem Schluſs berechtigt, daſs wir keinen experimentellen Beweis dafür haben, daſs ein Stoff im Gaszustand die Volta'sche Elektricität leitet; wahrscheinlich leiten Gase auch die Franklin'sche Elektricität nicht, da die Versuche, welche *prima facie* zu diesem Schlusse führen, sich durch eine disruptive Entladung erklären lassen.

In Faraday's Versuch wurden zwei Drähte einander in einer Weingeistflamme genähert und der Zwischenraum in dieser Flamme erwies sich etwas leitend. Diese Leitung könnte entweder durch unverbrannte Kohlentheilchen in der Flamme oder durch die Flamme selbst bewirkt worden seyn, da nach Th. Andrews die Flamme, selbst die des reinen Wasserstoffgases, die Volta'sche Elektricität leitet [1]).

Ich bemühte mich nun zu ermitteln, ob eine specifische inductive Wirkung des Wasserstoffgases einen Einfluſs habe. Zu dem Ende wurden parallele Platindrähte und parallele Gewinde von Kupferdrähten in Atmosphären von Wasserstoff und von atmosphärischer Luft gebracht; einer dieser Paralleldrähte leitete den Strom und der andere war mit einem empfindlichen Galvanometer verbunden. Ich konnte

1) *Phil. Mag. Vol. IX. p.* 176. (Ann. Bd. 43, S. 310.)

indeſs im Moment des Schlieſsens und Oeffnens der Kette keinen Unterschied in der Ablenkung der Nadel entdecken, es mochten die Drähte in Wasserstoffgas oder atmospärischer Luft befindlich seyn. Ebenso wenig konnte ich, als die Paralleldrähte mit ihren Atmosphären von umgebenden Gas in eine gegebene Menge Wasser getaucht wurden, irgend einen Unterschied in der entwickelten Wärme entdecken, der Strom mochte in den Drähten in gleicher oder entgegengesetzter Richtung gehen.

Mein nächster Gegenstand war zu ermitteln, ob beim gewöhnlichen Glühen, dieselbe scheinbare Vernichtung von Wärme im Wasserstoffgase stattfinde, wie beim Volta'schen Glühen. Zwei Eisencylinder *AB*, Fig. 14 Taf. I., jeder 390 Gran schwer, wurden an lange, wie die Figur zeigt, gebogene Eisendrähte befestigt. Die Cylinder wurden zusammen in einen Tiegel voll feinen Sandes gestellt und darin gleichmäſsig zur Weiſsgluth gebracht, dann aus dem Sande genommen und an die Oberfläche gleicher Menge Wasser in den Gefäſsen *C* und *D* geführt; hier stülpte man zwei Röhren *e* und *f*, von denen die eine Wasserstoff und die andere atmosphärische Luft enthielt, über sie und tauchte nun das Ganze schnell unter Wasser, gehalten in der abgebildeten Stellung durch eine kleinere Vorrichtung, deren Beschreibung nicht nöthig seyn wird.

Die Temperatur des Wassers zu Anfang des Versuchs war 60° F. In 4 Minuten war das den Wasserstoff umgebende Wasser auf 94° gestiegen und blieb darauf stehen, während das die Luft einschlieſsende nur 87° erreichte. In 10 Minuten war das den Wasserstoff umgebende Wasser auf 92°,5 gesunken, während das die Luft einhüllende sich auf 93° erhoben hatte, die höchste Temperatur, die es erreichte. Die respectiven Maxima waren also 94° und 93°. Da indeſs das die Luft umgebende Wasser eine längere Zeit zur Erreichung seines Temperatur-Maximums gebrauchte und während deſs eine höhere Temperatur als die äuſsere Atmosphäre gehabt hatte, so muſste es etwas von der erlangten Wärme verloren haben. Man kann daher

Digitized by Google

annehmen, daſs die Maxima gleich waren und der Unterschied in der Wirkung beider Gase nur in der Zeit der Durchleitung der Wärme bestand. Bei einem zweiten Versuch waren die Resultate ähnlich; das Maximum betrug im Wasserstoff 92°,5 und in der Luft 91 [1]).

Leslie's und Davy's Versuche haben gelehrt, daſs, beim gewöhnlichen Glühen, der Wasserstoff eine raschere Abkühlung bewirkt als die gewöhnliche Luft, und die obigen Versuche haben gezeigt, daſs derselbe die ausgegebene Wärmemenge dabei weder verändert noch in eine andere Kraft verwandelt; mein nächster Zweck war nun zu ermitteln, ob diese Schnelligkeit der abkühlenden Wirkung des Wasserstoffs die beim Volta'schen Glühen beobachteten Erscheinungen erklären werde. Obwohl die beiden Klassen von Erscheinungen anscheinend sehr verschieden sind, so könnte es doch seyn, daſs das erhöhte Leitungsvermögen, welches aus der raschen Kühlwirkung des Wasserstoffs entsteht und die Stromstärke vergröſsert, in Gestalt von Elektricität die Kraft fortführte, welche, wenn der Draht (wie beim stärkeren Glühen) mehr Widerstand darbietet, in Form von Wärme entwickelt wurde. Die Anwendung eines und desselben Mediums, ein Mal unter verhinderter und das andere Mal unter freier Circulation der erwärmten Ströme, schien einiges Licht werfen zu müssen auf das umgekehrte Verhalten des Leitungsvermögens zu der entwickelten Wärme. Es wurde daher der folgende Versuch angestellt.

In dem Apparat Fig. 11 blieb die Röhre *A* unverkorkt, so daſs das Wasser freien Zugang hatte, während die Röhre *B* mit feinem Sand, getränkt mit Wasser, gefüllt und darauf an beiden Enden verkorkt wurde. Bei Durchleitung des Stroms ergab sich Folgendes. In dem die Röhre *A* enthaltenden Gefäſse stieg das Thermometer in 5 Minuten von 52° auf 60° und in dem Gefäſs der Röhre *B* gleichfalls

1) Bei dem Volta'schen Versuche wirkte Eisendraht ähnlich wie Platindraht.

Digitized by Google

von 52° auf 60°. Ebenso stieg das Thermometer in zweiten 5 Minuten in jedem Gefäſse auch von 60° auf 67°.

Ein anderer analoger Versuch war folgender. Ich brachte ein Gewinde von Platindraht in ein sehr enges Glasrohr von $\frac{1}{6}$ Zoll Durchmesser, verschloſs es an einem Ende hermetisch, zog es am anderen zu einer sehr feinen, nur eben den Platindraht durchlassenden Oeffnung aus und füllte es mit Wasser (eine kleine Oeffnung übrig zu lassen war nöthig, um das Bersten der Röhre bei Ausdehnung des erhitzten Wassers zu verhüten); in das andere Gefäſs wurde ein ähnliches Gewinde von Platindraht, doch ohne irgend ein Glasrohr, gelegt. Nach Schlieſsung der Kette stieg das Thermometer in 5 Minuten.

in dem Wasser ohne Röhre von	60°	auf 87°
in dem Wasser mit der Röhre von	60	auf 86

Hier sprach der, freilich geringe Unterschied gegen das, was sich nach Theorie erwarten lieſs; die genaue Gleichheit der vorhergehenden Resultate und die nahe Uebereinstimmung der letzten gab indeſs keinen genügenden Aufschluſs über den in Rede stehenden Punkt, obwohl das negative Resultat eher gegen die Ansicht spräche, welche den Effect des Volta'schen Glühens dem des gewöhnlichen Glühens gleich stellte.

Als einen anderen Weg, das zuvor erwähnte Ziel zu erreichen, nämlich die umgekehrte Relation der Leitungsfähigkeit des Drahts zu der darin entwickelten Wärme, schritt ich zu folgendem Versuche. Ein Platindraht, einen Fuſs lang und ein Achtzigstel eines Zolls im Durchmesser wurde durch eine Batterie von 10 Zellen in Luft zum Glühen gebracht und ein Voltameter mit in den Kreis eingeschaltet. Das vom Voltameter gelieferte Wasserstoffgas betrug einen Kubikzoll in 44 Sekunden. Die Hälfte des Drahts ward nun in Wasser von 60° getaucht. Hiedurch verstärkte sich die Intensität des Glühens der anderen Hälfte sehr ansehnlich. Das Voltameter aber lieferte nun einen Kubikzoll in 40 Sekunden. Zwei Drittel des Drahts

Digitized by Google

eingetaucht gaben 1 Kubikzoll in 37 Sekunden. Beim letzten Versuch erreichte die Hitze des nicht eingetauchten Drahtstücks fast den Schmelzpunkt des Platins. Aus diesem Resultat geht hervor, daſs der vergröſserte Leitungswiderstand des glühenden Stücks nicht gleich ist dem erhöhten Leitungsvermögen der abgekühlten Parthien desselben Drahts.

Um zu sehen, in wiefern die abkühlende Wirkung auf den Draht etwa von der gröſseren oder geringeren Beweglichkeit der Theilchen des ihn umgebenden Mediums herrühren möge, las ich die Aufsätze von Faraday [1]) und Graham [2]) nach. Nach den Versuchen des Ersteren scheint das Entweichen verschiedener Gase durch Haarröhrchen unter einem gewissen Druck, oder die Umdrehungsgeschwindigkeiten von Windfahnen (*vanes or floats*) in verschiedenen Gasen in umgekehrtem Verhältniſs zur Dichtigkeit solcher Gase zu stehen. Bei Graham's Versuchen dagegen scheint das Entweichen der Gase durch Haarröhrchen keinem bestimmten Gesetze unterworfen zu seyn, wiewohl die Kohlenwasserstoffverbindungen mit gröſserer Leichtigkeit durchgingen als andere Gase.

Die abkühlenden Wirkungen der Gase stehen entschieden in keinem Verhältnisse zu den Dichtigkeiten derselben; denn die Kohlensäure einerseits und der Wasserstoff andererseits kühlen stärker ab als die atmosphärische Luft; und das ölbildende Gas, welches sich im specifischen Gewicht der Luft so sehr nähert und vom Wasserstoff so weit entfernt, steht in der abkühlenden Wirkung dem Wasserstoff näher und von der Luft weit ab.

Aus der Gesammtheit der in diesem Aufsatz beschriebenen Versuche können wir schlieſsen, daſs die abkühlende Wirkung verschiedener Gase oder vielmehr der Unterschied in der abkühlenden Wirkung des Wasserstoffs und seiner Verbindungen von allen übrigen Gasen nicht herrührt von Verschiedenheiten in der specifischen Wärme,

1) *Quaterly Journ. of Science Vol. III. p.* 354.
2) *Philosoph. Transact.* 1846 *p.* 573.

im specifischen Gewicht und im Leitungsvermögen für Elektricität, auch nicht, aus früher schon angegebenen Gründen [1]), von der durch Leslie beobachteten Eigenthümlichkeit in Fortpflanzung des Schalls, und eben so wenig von jener Beweglichkeit, vermöge welcher ein Gas mit gröſserer Leichtigkeit als ein anderes aus engen Oeffnungen entweicht, sondern wahrscheinlich von einer Beweglichkeit oder Vibrationsfähigkeit (*mobile or vibratory character*) der Theilchen, wodurch die Wärme rascher fortgeführt (*abstracted*) wird. Ich glaubte einst, daſs die Wirkung mit der Verbrennlichkeit zusammenhänge, und dieſs einen Unterschied zwischen den elektro-negativen und elektropositiven oder neutralen Gase herstelle; allein die hier beschriebenen Versuche haben mich veranlaſst, diese Annahme aufzugeben.

Ich bin zu glauben geneigt, daſs das Phänomen, obwohl influencirt von der Fluidität (*Fluency*) des Gases, doch hauptsächlich von einer Molecularwirkung an den Oberflächen des glühenden Körpers und des Gases herrührt. Wir wissen, daſs bei den Wirkungen der strahlenden Wärme der physische Zustand der Oberfläche des ausstrahlenden oder absorbirenden Körpers einen höchst wichtigen Einfluſs auf die relativen Geschwindigkeiten der Radiation oder Absorption ausübt; so ist Jedermann bekannt, daſs schwarze und weiſse Oberflächen in dieser Beziehung einen auffallenden Gegensatz bilden. Warum sollte nicht die an der strahlenden Substanz liegende Oberfläche des gasigen Mediums einen wechselseitigen Einfluſs ausüben? Könnte nicht die Oberfläche des Wasserstoffs als Schwarz, die des Stickstoffs als Weiſs auf den glühenden Draht wirken? Dieſs scheint mir um so mehr erwägungswerth als es ein Verbindungsglied bilden könnte zwischen den abkühlenden Wirkungen der verschiedenen Gase und den geheimniſsvollen Wirkungen der Oberfläche bei katalytischen Verbindungen und Zersetzungen durch starre Körper wie

1) *Philosoph. Transact. O.* 1847.

Digitized by Google

Platin. Epipolische Wirkungen, bin ich überzeugt, werden allmälig eine viel wichtigere Stellung in der Physik einnehmen als sie bisher gethan.

Die Verschiedenheit der abkühlenden Wirkung des Wasserstoffs und derjenigen seiner Verbindungen, in denen er nicht durch ein kräftiges elektro-negatives Gas neutralisirt ist, von der aller übrigen Gase, ist vielleicht die auffallendste Eigenthümlichkeit der von mir beschriebenen Erscheinungen. Die Unterschiede zwischen allen übrigen Gasen unter sich sind ganz unbedeutend gegen die zwischen ihnen und den wasserstoffhaltigen. Ich habe früher einige Erscheinungen beobachtet, welche mir damals unerklärlich waren, die mir aber jetzt auf dieser physikalischen Eigenthümlichkeit zu beruhen scheinen. Wenn z. B. ein Strom von Sauerstoff in einer Atmosphäre von Kohlenwasserstoffgas angezündet wird, so ist die Flamme kleiner als wenn man umgekehrt verfährt. Der Volta'sche Bogen zwischen Metalldrähten ist auch viel kleiner in Wasserstoffgas als in Stickgas, obwohl beide Gase unfähig sind, sich mit den Drähten zu verbinden. In der That ist es kaum ausführbar, im Wasserstoffgas überhaupt einen Lichtbogen zu erhalten.

Davy hat in seinen Untersuchungen über die Flamme verschiedene Versuche beschrieben, die ähnlich zu erklären sind; allein wiewohl er die Resultate beschreibt, leitet er sie nirgends, so weit ich sehe, von einer specifischen Eigenthümlichkeit des Wasserstoffs ab.

Von dem in diesem Aufsatz untersuchten Phänomen veröffentlichte ich zuerst einen Abriſs in Verbindung mit einigen Versuchen über die Anwendung des Volta'schen Glühens zur Beleuchtung der Gruben; es wäre nicht unmöglich, daſs die jetzt beschriebenen Versuche einst eine wohlthätige Anwendung zur Lösung des Problems vom Sicherheitslicht in Gruben finden werden. Ein Licht, welches eben im Stande wäre, sich unter der abkühlenden Wirkung der gewöhnlichen atmosphärischen Luft zu halten, würde durch eine mit wasserstoffhaltigen Gasen gemischte Luft ausgelöscht werden.

Digitized by Google

Ich bin weit von der Behauptung, Mittel angegeben zu haben, die diese Bedingung erfüllen und doch ein kräftiges Licht liefern; ich habe es nur als einen Wink zur Beachtung hingeworfen, in der Meinung, daſs es keinen Anwuchs unserer Kenntnisse giebt, der nicht zuletzt eine nützliche Anwendung fände.

Nachschrift. Seit ich diesen Aufsatz mittheilte, habe ich von Hrn. Dr. Andrews in Belfast einen erhalten, der schon 1840 in den *Proceedings of the Royal Irish Academy* veröffentlicht ist und ähnliche Versuche enthält, wie die, welche ich im Jahre 1845 bekannt machte. Meine Versuche sind in demselben Jahre angestellt wie die des Dr. Andrews, allein da ich deren Veröffentlichung verschob, so hat Dr. Andrews volles Recht auf die Priorität. Hätte ich seine Versuche früher gekannt, würde ich ihrer im ersten Theile dieses Aufsatzes erwähnt haben.

VI. *Ueber das Gleichgewicht von homogenen starren Körpern; von Hrn. W. Wertheim.*

(*Ann. de chim. et de phys. Ser. III. T. XXIII. p.* 52.)

Die allgemeinen Gleichungen des Gleichgewichts und der Bewegung starrer elastischer Körper sind von Navier aufgestellt, in der Hypothese, daſs die Molecule eines Körpers, nach einer sehr kleinen Aenderung seiner Gestalt, einander anziehen oder abstoſsen, proportional der Zu- oder Abnahme ihrer gegenseitigen Entfernung.

Durch andere Betrachtungen sind Poisson und die HH. Lamé und Clapeyron zu denselben Gleichungen wie Hr. Navier gelangt. Auch Hr. Cauchy hat die Aufgabe behandelt, ausgegangen von einer allgemeineren Fundamentalhypothese wie die von Navier. Nachdem er in einer ersten Abhandlung die starren Körper als continuir-

Digitized by Google

liche Massen betrachtet hat, nimmt er sie in einer zweiten als Systeme materieller Punkte, die von Anziehungs- oder Abstoſsungskräften sollicitirt werden. Er zeigt dann, wie man die in beiden Fällen erhaltenen Formeln zusammenfallen lassen, und mit denen von Navier, die nur einen speciellen Fall darstellen, identisch machen kann. Allein um die allen diesen Rechnungen zum Grunde gelegten Fundamentalhypothesen annehmen zu können, müſsten sämmtliche daraus hervorgehenden Folgerungen und Gesetze zuvörderst durch die Erfahrung controlirt werden.

Eins dieser Gesetze scheint in der That durch einen von Poisson erwähnten Versuch des Hrn. Cagniard-Latour bestätigt zu werden [1]. Dieſs Gesetz kann so gefaſst werden:

Wenn ein Stab oder eine elastische Saite einem Zug unterworfen wird, welche nur eine sehr kleine Verlängerung bewirkt, so wächst das Volum, und dieser Anwuchs ist, auf die Volumseinheit, gleich der Hälfte der linearen Verlängerung auf die Längeneinheit.

Um dieses Gesetz zu prüfen, beobachtete Hr. Cagniard-Latour die Niveauveränderungen, die eine Wassersäule in einer Glasröhre erleidet, wenn ein an der Basis der Röhre befestigter Messingdraht einer Verlängerung unterworfen wird. Die Röhre war 2 Meter lang. Ehe man den Draht befestigte, tauchte man ihn bis zur Basis der Röhre ein und nahm das Niveau des Wassers; dann hob man den Draht um 6 Millm. vom Grunde auf und beobachtete die Niveauveränderung. Endlich befestigte man ihn und unterwarf ihn einem solchen Zug, daſs er sich um dieselbe Gröſse, 6 Millm., verlängerte. Dieser Versuch bestätigte nun das angeführte Gesetz.

Dieſs Verfahren wäre hinreichend genau, wenn es sich nur darum handelte, nachzuweisen, ob wirklich eine Volumsveränderung stattgefunden habe; aber es scheint nicht genügend zu einer genauen Messung derselben.

1) *Ann. de chim. et de phys. Sér. II. T. XXXVI. p.* 385. (Ann. Bd. XII. S. 516.)

In der That, da die Röhre einen gröſseren Durchmesser als der Draht besitzt, so werden die kleinen Volumsveränderungen des letzteren durch Niveauveränderungen gemessen, die noch kleiner sind. Beim Heben des Drahts, zieht man eine Wasserschicht fort, die das Niveau senken muſs und dennoch nicht in Rechnung gezogen worden ist. Der an der Basis der Röhre befestigte Draht kann nicht ganz gerade gewesen seyn und sein unteres Ende kann sich in einer gewissen Höhe über der Basis befunden haben, ohne daſs nothwendig eine dieser Höhe gleiche Drahtlänge aus dem Wasser gezogen wurde.

Endlich ist es unmöglich, einen Messingdraht um 3 Millm. auf das Meter zu verlängern, ohne ihm ziemlich beträchtliche bleibende Verlängerungen einzuprägen, während das Gesetz nur für rein elastische Verlängerungen und Verkürzungen gilt.

In jüngster Zeit hat Hr. Regnault [1]) bei seinen Untersuchungen über die Zusammendrückbarkeit der Flüssigkeiten, die kubische Zusammendrückbarkeit der von ihm angewandten Gefäſse von verschiedener Gestalt und Materie bestimmt, und daraus durch Anwendung der Formeln des Hrn. Lamé die Elasticitäts-Coëfficienten der Materie dieser Gefäſse hergeleitet. Die dadurch bestimmten Coëfficienten fielen sämmtlich gröſser aus als die, welche ich durch Verlängerung von Drähten und Stäben desselben Materials erhalten hatte.

Hr. Regnault hat nicht allein diese Verschiedenheit, so wie die Unsicherheit, die überhaupt noch in diesem ganzen Theil der Elasticitätstheorie herrscht, hervorgehoben, sondern auch eine genaue Methode angegeben, um die Volumsveränderungen starrer Körper und das Verhältniſs dieser Volumsverhältnisse zu den entsprechenden Verlängerungen oder Compressionen zu bestimmen. Hr. Regnault hat mich aufgefordert, mich speciell mit dieser Aufgabe zu befaſsen.

Ehe ich diese Methode anwandte, wollte ich einen vor-

1) *Mém. de l'acad. des Sciences T. XXI. p.* 429.

Digitized by Google

läufigen Versuch anstellen nach einer zwar weniger genauen aber directeren Methode.

Zu dem Ende bediente ich mich quadratischer Kautschukstäbe von so groſsem Querschnitt, daſs man dessen Seite mit dem Dicken-Zirkel messen konnte. Das Kautschuk erleidet nur sehr unbedeutende bleibende Verlängerungen, und man kann sie in Rechnung ziehen, wenn man die Dimensionen der Stäbe erstlich bei der stärksten Spannung miſst und dann auf immer schwächere und schwächere Spannungen zurückgeht. Die successiven Contractionen geschehen nur sehr langsam und gewöhnlich kommt der Stab erst nach 24 Stunden merklich auf seine ursprüngliche Länge zurück. Um so viel wie möglich eine gleichmäſsige Verlängerung in der ganzen Länge des Stabes zu erhalten, darf man die Enden desselben nicht einklemmen. Sie wurden daher in zwei Eisenstücke eingelassen und eingekittet, die zur Bewirkung des Zuges mit Ringen versehen waren; man erwärmte die Theile, welche der Verlängerung zu widerstreben suchten, gelinde, und begann die Messungen erst von einem Paar Visirpunkten aus, die von den beiden Enden eine gewisse Entfernung besaſsen. Die schwachen Verlängerungen durften nur durch Gewichte bewerkstelligt werden, weil das Kautschuk schon unter wenig bedeutenden Lasten zu fädeln beginnt. Man übte also nun einen horizontalen Zug aus und befestigte die Ringe in den verschiedenen Gleichgewichtslagen, um Zeit zu den Messungen zu haben. Die Messungen wurden mit einem Dicken-Zirkel gemacht, der Zehntel eines Millimeters angab.

Seyen nun L und c der Abstand der Visirpunkte und die Querseite des Stabes vor der Anlegung der Kräfte

L' und c' dieselben Gröſsen nach der Verlängerung.

δ die Linear-Verlängerung auf die Längen-Einheit.

β die Verkürzung der Querseite auf die Längen-Einheit.

so hat man

$$L' = L\,(1+\delta); \quad c' = c\,(1-\beta).$$

Nach Poisson muſs nun seyn

$\beta =$

Digitized by Google

$$\beta = \tfrac{1}{4}\,\delta$$

vorausgesetzt, daſs δ und β sehr kleine Gröſsen seyen.

Die in der folgenden Tafel enthaltenen Werthe von c und c' sind Mittel aus einer sehr groſsen Zahl von Messungen, gemacht an zwei Seiten eines jeden Querschnitts und an verschiedenen Punkten der Länge.

Tafel I. — Stab I, Verticaler Zug.

L.	c.	L'.	c'.	δ.	$\frac{\delta}{4}$	β.	$\frac{\delta}{3}$
mm	mm	mm	mm				
36775	48,60	269,35	48,46	0,004351	0,001088	0,002881	0,001450
-	-	372,32	48,20	0,012427	0,003107	0,008230	0,004142
-	-	375,58	48,23	0,021292	0,005323	0,007613	0,007097
-	-	376,60	48,19	0,024066	0,006016	0,008436	0,008022
-	-	381,04	47,92	0,036139	0,009035	0.013992	0,012046
-	-	383,42	48,04	0,042610	0,010652	0,011523	0,014203
-	-	386,57	47,76	0,051176	0,012794	0,017284	0,017059
-	-	392,37	47,56	0,066947	0,016737	0,021399	0,022316

Tafel II. — Stab I, Horizontaler Zug.

L.	c.	L'.	c'.	δ.	$\frac{\delta}{4}$	β.	$\frac{\delta}{3}$
335	47,20	370	44,98	0,1045	0,0261	0,0470	0,0348
-	-	450	41,05	0,3433	0,0858	0,1303	0,1144
-	-	580	36,15	0,7314	0,1828	0,2341	0,2438
-	-	815	30,60	1,4328	0,3582	0,3517	0,4776
-	-	1000	27,90	1,9851	0,4963	0,4089	0,6617
-	-	1125	26,25	2,3582	0,5895	0,4237	0,7861

Tafel III. — Stab II, Horizontaler Zug. [1])

L.	c.	L'.	c'.	δ.	$\frac{\delta}{4}$	β.	$\frac{\delta}{3}$
300	9,45	350	8,89	0,1667	0,0417	0,0593	0,0556
325	9,28	400	8,32	0,2308	0,0577	0,1034	0,0769
350	8,93	450	7,98	0,2857	0,0714	0,1064	0,0952
315	9,35	500	7,58	0,5873	0,1468	0,1893	0,1958
315	9,35	550	7,21	0,7460	0,1865	0,2289	0,2487
350	8,94	600	6,96	0,7143	0,1786	0,2215	0,2381
350	8,94	650	6,61	0,8571	0,2143	0,2606	0,2857
305	9,46	800	5,97	1,6230	0,4057	0,3689	0,5410
305	9,46	850	5,71	1,7869	0,4467	0,3964	0,5956
305	9,46	900	5,59	1,9509	0,4877	0,4091	0,6503
305	9,46	1000	5,16	2,2787	0,5697	0,4545	0,7596
357	8,45	1100	4,91	2,0812	0,5203	0,4189	0,6937

1) Bei den beiden ersten Versuchen waren die Gestaltveränderungen offenbar zu klein, um mit hinreichender Genauigkeit gemessen werden zu können.

Digitized by Google

Diese Versuche stehen ganz im Widerspruch mit dem erwähnten Gesetz. Die transversale Contraction der Seite des Querschnitts ist bei weitem nicht gleich dem Viertel der Verlängerung, sondern nähert sich mehr dem Drittel derselben, dessen Werthe in der letzten Spalte angegeben sind.

So lange die Verlängerungen nicht sehr bedeutend sind, findet man nahezu $\beta = \frac{1}{3}\delta$; die Unterschiede zwischen den Zahlen der siebenten und achten Spalte sind klein in Bezug auf den Grad von Genauigkeit, den die Versuche dieser Gattung ertragen. Allein diese Uebereinstimmung hört auf, so wie sich δ der Einheit nähert; von diesem Punkte an wächst β in einem viel kleineren Verhältniſs als $\frac{1}{3}\delta$ und selbst als $\frac{1}{4}\delta$.

Bekanntlich hört auch für die Gase die Richtigkeit des Mariotte'schen Gesetzes auf, sobald man sie sehr starken Compressionen unterwirft. Ich werde in einer anderen Abhandlung auf diese Analogie zurückkommen und mich für jetzt nur darauf beschränken, die sehr kleinen Volumsänderungen zu betrachten, welche die Mathematiker dem Calcul unterworfen haben und man bei allen starren Körpern beobachten kann.

Obgleich es nicht erlaubt ist, die an einer Substanz organischer Herkunft, wie das Kautschuk, erhaltenen Resultate zu verallgemeinern und auf alle elastischen Körper auszudehnen, so ist mir doch der eben nachgewiesene Unterschied zwischen der Erfahrung und der allgemein angenommenen Theorie wichtig genug erschienen, um ihn noch durch genauere Versuche zu prüfen.

Die von Hrn. Regnault vorgeschlagene Methode besteht in der Anwendung hohler Cylinder, die man der Länge nach einem Zuge aussetzt. Man miſst zugleich die lineare Verlängerung und die Aenderung des inneren Volums. Die letztere wird mit vieler Genauigkeit durch die Senkung einer Säule Flüssigkeit in einem Haarröhrchen gegeben, welches mit der Höhlung des Cylinders communicirt. Da der innere Querschnitt dieses letzteren sehr groſs

Digitized by Google

ist, so bewirkt die geringste Volumsveränderung eine groſse Aenderung im Stande der Flüssigkeit.

Ich untersuchte zuvörderst drei aus einem selben Stücke Messing gezogene Röhren von 1 Meter Länge, die alle einen innern Durchmesser von 5 Millimeter hatten und dabei eine Wanddicke von respective 1, 2 und 3 Millimetern.

Jede Röhre *a*, Fig. 15. Taf. I., war an ihren beiden Enden in zwei weit dickere Stücke *b*, *b'* desselben Messings eingeschraubt und festgelöthet. Das untere Stück *b'* war versehen mit einem groſsen Eisenring, an welchen Lasten gehängt werden konnten. Das obere Stück *b* besaſs einen vorspringenden Rand *e* und war durch eine Scheibe mit dem Stück *d* verbunden. Ein zwischen gelegtes Leder *c* diente zur hermetischen Verschlieſsung dieser Fuge und das Haarröhrchen ward in das Stück *d* eingekittet.

Der Versuch geschieht auf folgende Weise. Man füllt das Rohr mit wohl von Luft gereinigtem Wasser und schraubt das Haarröhrchen darauf. Man erhitzt nochmals, um die letzten Luftblasen zu entfernen, die in der Fuge zurückgeblieben seyn könnten, und taucht nun das Ende dieses Röhrchens in ein mit Wasser gefülltes Gefäſs, so daſs das Niveau desselben nach der Erkaltung eine gewisse Höhe in dem Haarröhrchen einnimmt. Darauf hängt man das Stück *b* an einen soliden Schraubstock, welcher das Ganze umfaſst und wobei der Rand *c* das Herabgleiten verhindert, selbst unter der Wirkung starker Belastungen.

Ich habe alsdann mit fünf Krystallglas-Röhren aus der Fabrik von Choisy-de-Roi, von verschiedenen Dimensionen, operirt.

Hiebei muſste man die eben beschriebene Aufhängung etwas verändern, um zu vermeiden, daſs nicht bei Auflegung der Last diese Röhren etwas aus der Verticale wichen und transversal zerbrächen.

Die zum Versuch genommene Röhre *a* Fig. 16. Taf. I. ist an beiden Enden *b* und *b'* festgekittet.

Das obere Stück *b* ist umgeben von einem aufgeschnittenen Ring *g*, auf welchem es auch mittelst seines vor-

springenden Randes *e* ruht. Dieser Ring wird getragen von einem starken Eisenbügel, bestehend aus zwei lothrechten Stäben *h* und *h'* und einem waagrechten *i*, der durch zwei Mütter *l*, *l'* an die ersteren befestigt ist. Dieses horizontale Stück rollt seiner ganzen Länge nach frei auf dem groſsen Support *m* mittelst zweier entsprechender Einschnitte, die sich an der Unterseite des ersteren und an der Oberseite des zweiten befinden.

Das Haarröhrchen *f* ist zwei Mal rechtwinklich gebogen, so daſs sein lothrechter Theil sich vor dem Support *m* befindet.

Nachdem die Glas- oder Metallröhren so vorgerichtet und aufgehängt sind, zieht man dicht bei den Stücken *b* und *b'* zwei zarte Visirlinien, legt eine gewisse Last auf, miſst die Lage dieser beiden Linien und des Wasserstandes im Haarröhrchen, nimmt darauf die Last ab, und miſst abermals die Lage dieser drei Elemente. Nun vergröſsert man die Last und verfährt ebenso. Der Wasserstand wird mit dem Kathetometer gemessen und mit Sorgfalt eine vierte Visirlinie an der Basis des Haarröhrchens genommen. Die Beobachtung dieser letzten Linie giebt die Vorschiebung, welche der ganze Apparat in Folge einer leichten Biegung des Supports *m* oder einer Verlängerung der lothrechten Arme *h*, *h'* erleidet.

Diese Berichtigung, welche niemals einige Zehntel-Millimeter übersteigt, ist schon in den Werthen der Niveau-Veränderungen begriffen, die in den Tafeln VII. und VIII. enthalten sind. Die angewandten Lasten waren immer so klein, daſs sie während der kurzen Dauer des Versuchs keine meſsbare bleibende Verlängerung bewirken konnten, und da die gegenseitigen Abstände der beiden Visirlinien zuvor gemessen wurden, so genügte es, um die Verlängerung oder Verkürzung der Röhre zu finden, daſs man die Verschiebung dieser beiden Linien maſs. Diese Verschiebungen wurden gemessen mittelst zwei, von Hrn. Bréguet angefertigte Fernröhre. Dieselben, befestigt in verlangter Höhe an einer senkrechten Säule, folgten den Bewegungen

Digitized by Google

der Visirlinien mittelst zweier Mikrometerschrauben mit graduirtem Kopf, welche Tausendstel eines Millimeters angeben. Man findet also die Verlängerungen oder die Veränderungen im Abstande der beiden Visirlinien, indem man die Verschiebung der oberen Linie von der der unteren abzieht.

Die Hauptschwierigkeit bei diesen Versuchen entspringt aus Temperatur-Veränderungen; denn diese hermetisch verschlossenen Apparate stellen wahrhafte Thermometer dar, und jede Temperaturveränderung ist eine Fehlerquelle beim Messen der Volumsveränderungen.

Freilich ist die Masse des Apparats zu beträchtlich als daſs die Temperaturveränderungen, welche während der kurzen Dauer des Versuchs etwa stattfinden, einen merklichen Einfluſs haben könnten; allein dafür haben diese Thermometer einen gleichsam täglichen Gang, einen steigenden bis zu einer gewissen Tagesstunde und darauf einen fallenden. Dieser regelmäſsige Gang influencirt die Resultate in merklicher Weise, indem er in der ersten Periode die Senkungen verringert und alle Erhöhungen des Niveaus um dieselbe Gröſse vermehrt; in der zweiten Periode wirkt dieser Einfluſs umgekehrt. Dadurch ist es leicht, diese Fehlerquelle zu eliminiren, indem man den Verlängerungs- und den Verkürzungsversuch durch Auflegen und Abnehmen der Last immer und zwar rasch hintereinander wiederholt.

Da einer der beiden Werthe stets um dieselbe Gröſse zu groſs ist als der andere zu klein, so giebt das Mittel aus ihnen den berichtigten Werth der Niveau-Veränderung und man wird aus den folgenden Tafeln ersehen, daſs diese Mittel fast zusammenfallen, ungeachtet die rohen Beobachtungen beträchtliche Unterschiede unter einander zeigen.

Die äuſsern Durchmesser der Messing- und Glasröhren wurden an verschiedenen Punkten der Länge mittelst des *Sphärometers* gemessen; ihre inneren Capacitäten wurden direct bestimmt, indem man sie leer und voll Wasser wägte; eben so bestimmte man die der drei angewandten Haar-

Digitized by Google

röhrchen durch Wägung des eine gegebene Länge füllenden Quecksilbers. Zu dem Ende hatte man drei Haarröhrchen von möglichst gleichem Kaliber ausgesucht. Das specifische Gewicht des angewandten Quecksilbers betrug 13,498 bei 25° C, das des Wassers wurde aus seiner Temperatur berechnet.

Diese Messungen und Wägungen ergaben folgende Resultate:

Tafel IV. — Kalibrirung der Haarröhrchen.

No. der Röhre.	Quecksilbersäule. Länge.	Gewicht.	Temperatur.	Innerer Durchmesser.	Innerer Querschnitt.
	m	grm		mm	cmm
1	1,197	2,302	25° C	0,42592	0,14248
2	0,697	1,356	25°	0,42840	0,14413
3	1,017	2,510	25	0,48348	0,18358

Tafel V. — Aeuſsere Durchmesser der Messing- und Glasröhren an verschiedenen Stellen ihrer Länge.

	No. der Röhre.	1.	2.	3.	4.	5.	Mittel. mm
Messing	I.	7,454	7,352	7,368			7,391
	II.	9,098	9,154	9,112			9,121
	III.	11,182	11,232	11,198			11,204
Krystallglas	I.	10,168	10,082	10,134	10,072	10,056	10,1024
	II.	9,486	9,518	9,864	9,878	9,905	9,7302
	III.	8,440	8,371	8,244	8,220	8,116	8,2782
	IV.	7,311	7,391	7,424	7,472	7,436	7,4069
	V.	7,984	8,005	7,956	8,000	8,162	8,0214

Tafel VI. — Kalibrirung der Messing- und Glasröhren.

	No. der Röhre.	Wassersäule. Länge.	Gew.	Temp.	Innerer Durchm.	Querschnitt.	Wanddicke.	Querschnitt der Wand.
		mm	grm.		mm	cmm	mm	cmm
Messing.	I.	890,00	17,027	25°	4,9420	19,182	1,2245	23,722
	II.	944,90	18,181	25	4,9562	19,292	2,0824	46,046
	III.	957,25	18,248	25	4,9332	19,113	3,1354	79,476
Krystallglas.	I.	916,00	44,776	22	7,8968	48,978	1,1028	31,180
	II.	927,00	37,438	24	7,1794	40,482	1,2754	33,873
	III.	13,00	29,785	25	6,4535	32,710	0,9123	21,111
	IV.	925,00	14,476	18	4,4664	15,668	1,4702	27,423
	V.	928,00	11,148	20	3,9140	12,032	2,0537	38,497

Digitized by Google

Tafel VII. — Versuche mit den Messingröhren. Messingröhre No. I; Haarröhrchen No. 1. Abstand der Visirlinien 899mm,50.

Belast. pro Quadr. Millm. d. Quersch.	Verlänger. gemess.	Niveau-Veränder. beobacht.	Niveau-Veränder. bericht. wegen Temp.	Mittel f. jede Last. Verläng.	Mittel f. jede Last. Niveau-Veränderung.	Mittel für eine Last v. 1 Kilogrm. auf d. □Millm. Verläng.	Mittel für eine Last v. 1 Kilogrm. auf d. □Millm. Niveauveränder.
Kilogrm.	mm	mm					
2,15	0,170 0,180	8,76 6,76	7,76	0,175	7,76	0,08140	3,609
4,30	0,350 0,380	15,19 16,29	15,74	0,365	15,74	0,08488	3,660
5,91		21,20 21,35 20,02 20,36 19,83 20,83	21,27 20,19 20,33	. . .	20,60	. . .	3,486
7,00	0,600 0,570	25,78 27,28	26,53	0,585	26,53	0,08359	3,790
7,52		26,98 27,43 27,77 27,27	27,20 27,52	. . .	27,36	. . .	3,638
8,60	0,690 0,680 0,650 0,700 0,730 0,700	28,04 28,54 30,04 30,54	28,29 30,29	0,692	29,29	0,08047	3,406
10,75	0,920 0,900 0,940	38,30 39,30 38,80 38,80	38,80 38,80	0,920	38,80	0,08558	3,609
12,89	1,080 1,121 1,080 1,088	45,92 49,98 44,92 51,53 46,82 49,08	47,95 48,22 47,95	1,092	48,04	0,08472	3,727
15,05	1,310 1,327	55,95 55,92	55,93	1,318	55,93	0,08757	3,716
17,19	1,435 1,505	65,21 64,21	64,71	1,470	64,71	0,08551	3,764
19,34	1,636 1,669 1,665	71,83 72,24	72,03	1,653	72,03	0,08547	3,724

Digitized by Google

Tafel VII. (Fortstzg.) — Versuche mit den Messingröhren; Messingröhre No. II; Haarröhrchen No. 2. Abstand der Visirlinien 897^mm,75.

Belast. pro Quadr. Millm. d. Quersch.	Verlänger. gemess.	Niveau-Veränder. beobacht.	Niveau-Veränder. bericht. wegen Temp.	Mittel f. jede Last. Verlänger.	Mittel f. jede Last. Niveau. Veränderung.	Mittel für eine Last v. 1 Kilogrm. auf d. □Millm. Verläng.	Mittel für eine Last v. 1 Kilogrm. auf d. □Millm. Niveauverändr.
Kilogrm.	mm	mm					
2,00	0,174	7,72	8,18	0,1746	7,95	0,08750	3,975
	0,165	8,65					
	0,163	7,42	7,77				
	0,196	8,13					
	0,175	7,54	7,90				
		8,26					
3,00	0,298	10,41	11,13	0,2927	11,47	0,09757	3,823
	0,288	11,86					
	0,292	11,45	11,81				
		12,18					
4,00	0,388	14,83	14,87	0,3825	14,93	0,09562	3,733
	0,365	14,92					
	0,387	15,24	15,33				
	0,390	15,38					
		14,64	14,60				
		14,55					
5,00	0,488	19,98	19,11	0,4877	19,08	0,09754	3,816
	0,498	18,24					
	0,483	18,51	18,95				
	0,482	19,39					
		18,68	19,17				
		19,66					
6,00	0,596	21,17	21,86	0,5235	22,58	0,08725	3,763
	0,556	22,56					
	0,505	22,68	22,62				
	0,545	22,57					
	0,465	21,00	22,27				
	0,474	23,55					
		22,39	22,91				
		23,44					
		23,16	23,26				
		23,36					

Tafel VII. (Fortstzg.) — Versuche mit den Messingröhren; Messingröhre No. II.; Haarröhrchen No. 2. Abstand der Visirlinien 897^mm,75.

7,00	0,642	25,20	26,00	0,6432	26,25	0,09189	3,750
	0,649	26,80					
	0,598	25,40	26,18				
	0,666	26,97					
	0,661	25,89	26,04				
		26,19					
		27,06	26,77				
		26,48					

Digitized by Google

Belast. pro Quadr. Millm. d. Quersch.	Verlänger. gemess.	Niveau-Veränder. beobacht.	Niveau-Veränder. bericht. wegen Temp.	Mittel f. jede Last. Verlänger.	Mittel f. jede Last. Niveau-Veränderung.	Mittel für eine Last v. 1 Kilogrm auf d. □Millm. Verläng.	Mittel für eine Last v. 1 Kilogrm auf d. □Millm. Niveau-verändr.
Kilogrm	mm	mm					
	0,722	29,55	30,09				
	0,786	30,63					
	0,661	27,90	29,70				
	0,785	31,50					
8,00	0,794	30,04	30,57	0,7473	30,04	0,09341	3,755
	0,719	31,11					
	0,674	28,80	29,81				
	0,784	30,82					
	0,795						
	0,753						
	0,835	33,28	34,08				
	0,763	34,88					
9,00	0,847	32,65	33,83	0,8084	34,09	0,08982	3,787
	0,848	35,02					
	0,749	33,53	34,35				
		35,18					
	0,896	35,88	37,37				
	0,894	38,86					
	0,910	36,91	37,84				
	0,833	38,77					
10,00	0,949	36,69	37,51	0,8869	37,61	0,08869	3,761
	0,872	38,33					
	0,866	36,82	37,51				
	0,883	38,21					
	0,884	37,41	37,83				
	0,882	38,22					

Tafel VII. (Fortstzg.) — Versuche mit den Messingröhren; Messingröhre No. III; Haarröhrchen No. 3. Abstand der Visirlinien 899mm,58.

	0,205	5,47	6,44				
	0,204	7,42					
	0,159	5,34	5,51				
	0,151	5,67					
2,00	0,175	6,51	6,71	0,179	6,135	0,08950	3,068
		6,91					
		4,74	5,88				
		7,02					
	0,284	8,09	9,15				
	0,302	10,21					
	0,250	8,93	9,15				
	0,302	9,38					
3,00	0,302	8,51	8,75	0,281	8,982	0,09370	2,994
	0,283	9,00					
	0,220	8,99	8,88				
	0,304	8,77					

Digitized by Google

Belast. pro Quadr. Millm. d. Quersch.	Ver-länger. gemess.	Niveau-Veränder. beobacht.	Niveau-Veränder. bericht. wegen Temp.	Mittel f. jede Last. Verlänger.	Mittel f. jede Last. Niveau-Veränderung.	Mittel für eine Last v. 1 Kilogrm auf d. □Millm. Verläng.	Mittel für eine Last v. 1 Kilogrm auf d. □Millm. Niveau-verändr.
Kilogrm.	mm	mm					
	0,337	11,68	12,02				
	0,394	12,37					
	0,367	11,22	12,62				
4,00	0,382	14,02		0,361	12,337	0,09025	3,084
	0,326	11,55	12,39				
		13,23					
		11.99	12,32				
		12,66					
	0,467	14,54	14,84				
	0,507	15,14					
	0,488	14,50	15,13				
5.00	0,502	15,76		0,472	15,012	0,09440	3,002
	0,463	14,18	14,99				
	0,509	15,79					
	0,442	14,54	15,09				
	0,400	15,64					
	0,575	17,49	19,13				
	0,581	20,77					
6,00	0,559	17,28	18,13	0,562	18,760	0,09366	3,127
	0,552	18,98					
	0,573	18,85	19,02				
	0,535	19,19					

Tafel VIII. — Versuche mit Glasröhren; Glasröhre No. I. Haarröhrchen No. 3. Abstand der Visirlinien 844 Millm.

	0,125	11,36	12,42				
	0,143	13,48					
	0,163	11,96	12,61				
	0,133	13,26					
	0,151	11,19	12,37				
	0,138	13,56					
	0,169	13,74	13,89				
	0,151	14,04					
0,642	0,129	13,49	14,09	0,1407	13,097	0,21916	20,400
	0,127	14,70					
	0,119	12,63	13,24				
	0,140	13,85					
	0,149	12,19	12,76				
	0,133	13,34					
		13,11	14,03				
		14,96					
		12,06	12,46				
		12,86					

Belast. pro Quadr. Millm. d. Quersch.	Verlänger. gemess.	Niveau-Veränder. beobacht.	Niveau-Veränder. bericht. wegen Temp.	Mittel f. jede Last. Verlänger.	Mittel f. jede Last. Niveau-Veränderung.	Mittel für eine Last v. 1 Kilogrm. auf d. □Millm. Verläng.	Mittel für eine Last v. 1 Kilogrm. auf d. □Millm. Niveau-verändr.
Kilogrm.	mm	mm					
1,106	0,237	24,08	23,18	0,2348	23,386	0,21230	21,145
	0.237	22,28					
	0,221	23,06	23,04				
	0,254	23,02					
	0,226	24,02	24,24				
	0,258	24,46					
	0,226	24,32	22,63				
	0,219	20,94					
		20,38	23,84				
		27,30					
1,427	0,312	32,41	31,10	0,3275	31,030	0,22950	21,745
	0,319	29,79					
	0,344	29,34	30,71				
	0,335	32,08					
		29,21	31,28				
		33,36					

Tafel VIII. (Fortstzg.) Versuche mit Glasröhren; Glasröhre No. II; Haarröhrchen No. 1. Abstand der Visirlinien 865 Millm.

0,590	0,120	. .	. .	0,1187		0,20104	
	0,110						
	0,126						

durch Zufall zerbrochen.

Glasröhre No. III; Haarröhrchen No. 1. Abstand der Visirlinien 865 Millm.

0,474	0,126	6,81	6,61	0,1194	6,817	0,25190	14,392
	0,119	6,41					
	0,140	7,04	6,67				
	0,118	6,31					
	0,119	6,40	6,40				
	0,107	6,41					
	0,125	8,11	7,14				
	0,105	6,18					
	0,138	9,65	7,34				
	0,097	5,03					
		9,09	6,75				
		4,41					
		8,59	6,81				
		5,03					

Digitized by Google

Tafel VIII. (Fortstzg.) Versuche mit Glasröhren; Glasröhre No. III; Haarröhrchen No. 1. Abstand der Visirlinien 865 Millm.

Belast. pro Quadr. Millm. d Quersch.	Verlänger. gemess.	Niveau-Veränder. beobacht.	Niveau-Veränder. bericht. wegen Temp.	Mittel f. jede Last. Verlänger.	Mittel f. jede Last. Niveau-Veränderung.	Mittel für eine Last v. 1 Kilogrm. auf d. □Millm. Verläng.	Mittel für eine Last v. 1 Kilogrm. auf d. □Millm. Niveau-veränd.
Kilogrm.	mm	mm					
	0,255	14,90	16,82				
	0,249	18,74					
	0,256	15,69	15,29				
	0,222	14,89					
	0,214	18,74	17,17				
0,947	0,235	15,61		0,2330	16,102	0,24604	16,997
	0,200	17,59	15,61				
		13,63					
		14,61	15,29				
		15,97					
		16,46	16,43				
		16,41					

Glasröhre No. IV; Haarröhrchen No. 1. Abstand der Visirlinien 864 Millm.

	0,130	6,58	6,58				
	0,166	6,58					
	0,159	6,65	5,46				
	0,161	4,28					
	0,141	4,96	5,44				
	0,135	5,92					
0,729	0,152	7,25	5,87	0,1460	5,830	0,20028	8,000
	0,139	4,50					
	0,131	6,94	5,83				
		4,72					
		4,38	5,90				
		7,42					
		5,04	5,73				
		6,42					
	0,226	9,78	8,95				
	0,228	8,12					
	0,215	10,73	9,30				
	0,223	7,87					
	0,235	13,43	9,83				
	0,225	6,23					
	0,228	11.39	8,77				
1,182		6,15		0,2257	9,551	0,19095	8,080
		12,88	9,37				
		5,87					
		10,07	10,18				
		10,29					
		9,43	9,45				
		9,47					
		12,99	10,56				
		8,13					

Digitized by Google

Tafel VIII. (Fortstzg.) — Versuche mit Glasröhren; Glasröhre No. V; Haarröhrchen No. 1. Abstand der Visirlinien 869 Millm.

Belast. pro Quadr. Millm. d. Quersch.	Verlänger. gemess.	Niveau-Veränder. beobacht.	Niveau-Veränder. bericht. wegen Temp.	Mittel f. jede Last. Verlänger.	Mittel f. jede Last. Niveau-Veränderung.	Mittel für eine Last v. 1 Kilogrm. auf d. □Millm. Verläng.	Mittel für eine Last v. 1 Kilogrm. auf d. □Millm. Niveau-veränd.
Kilogrm.	mm	mm					
0,250	0,136	3,32	2,36	0,1055	2,730	0,20307	5,2548
	0,077	1,40					
	0,129	2,24	2,54				
	0,090	2,84					
	0,119	1,07	3,12				
	0,132	5,18					
	0,090	4,06	2,88				
	0,099	1,70					
	0,096	3,47	3,04				
	0,105	2,62					
	0,084	2,14	2,41				
	0,116	2,68					
	0,099	4,05	3,10				
		2,16					
		2,18	2,39				
		2,60					
0,842	0,146	7,51	5,23	0,1620	4,825	0,19248	5,7330
	0,178	2,95					
	0,151	3,56	5,12				
	0,138	6,68					
	0,201	3,57	4,13				
	0,158	4,69					
		3,35	4,82				
		6,29					

Diese Versuche zeigen, daſs die Volumsveränderungen so gut wie die Verlängerungen, proportional den Belastungen sind.

Man muſste nun die für jede Röhre erhaltenen Verlängerungen und Niveauveränderungen zuvörderst auf die Einheit der Belastung zurückführen. Um dieſs mit Genauigkeit zu thun, muſsten wir aus den in den beiden letzten Spalten enthaltenen Mitteln die Mittel nehmen. Denn, wenn die Fehlerquellen constant bleiben, so werden die den stärkeren Belastungen entsprechenden Messungen relativ weniger von diesen Fehlern afficirt seyn, als die, welche zu schwächeren Belastungen gehören. Man fand

also das allgemeine Mittel, indem man für jede Röhre die Summe der Verlängerungen und die Summe der Niveau-Veränderungen dividirte, durch die Summe der angewandten Belastungen. Es sind diese beiden Quotienten, die wir mit $\varDelta L$ und ω bezeichnen.

Seyen also: D = Dichtigkeit der Substanz der Röhre; v_{ι} = Schallgeschwindigkeit in dieser Substanz; n_{ι} = Anzahl der doppelten Längsschwingungen in der Sekunde; q = Elasticitätscoëfficient; L_{ι} = gesammte Länge der Röhre; L = Abstand der Visirlinien bei unbelasteter Röhre; $\varDelta L$ = Verlängerung des Röhrenstücks zwischen den zwei durch die Visirlinien gehenden Querschnitten, bei einer Belastung von 1 Kilogrm. auf das Quadratmillimeter; $\frac{\varDelta L}{L}$ = dieselbe Verlängerung auf die Einheit der Länge; S = innerer Querschnitt der Röhre; U = Volum des hohlen Cylinders zwischen den beiden Querschnitten, im unbelasteten Zustande; $\varDelta U$ = Aenderung dieses Volums unter Wirkung einer Last von 1 Kilogramm auf das Quadratmillimeter; $\frac{\varDelta U}{U}$ = dieselbe Aenderung auf die Einheit des Volums; s = innerer Querschnitt des Haarröhrchens; w = Senkung des Wasserstands im Haarröhrchen vermöge der Verlängerung $\varDelta L$. Wir wollen nun zuvörderst die Elasticitätscoëfficienten dieser Röhren bestimmen.

Tafel IX. — Elasticitätscoëfficienten, aus der Verlängerung.

Substanz.	No. der Röhre.	$\frac{\varDelta L}{L}$	q.
Messing	I	0,000 0939	10645,2
	II	0,000 1015	9855,5
	III	0,000 1035	9664,9
Krystallglas	I	0,000 2596	3852,5
	II	0,000 2324	4302,6
	III	0,000 2873	3481,1
	IV	0,000 2258	4429,0
	V	0,000 2284	4379,1

Bei den Messingröhren nehmen die Elasticitätscoëfficienten ab in dem Maaſse als deren Wanddicke zunimmt; dieſs

Digitized by Google

muſs so seyn, denn da sie aus einem selben Messingstück gezogen wurden, so gingen sie desto öfter durch den Drahtzug und erlitten folglich desto gröſsere Verdichtungen als sie dünner wurden. Diese Coëfficienten nähern sich übrigens sehr den Zahlen 9277 und 9394, welche ich früher aus der Verlängerung zweier Messingdrähte abgeleitet habe [1]).

Die Unterschiede zwischen den Coëfficienten der Glasröhren können herrühren entweder von einer Verschiedenheit in der Zusammensetzung, oder von einer Ungleichheit der Erkaltung oder von einer Unvollkommenheit der Kalibrirung. Ich glaubte sie noch durch die Anzahl ihrer Längsschwingungen prüfen zu müssen, die bekanntlich immer gröſsere Coëfficienten giebt als die Verlängerung.

Tafel X. — Elasticitätscoëfficienten der Krystallglas-Röhren nach deren Längsschwingungen.

No. der Röhre.	D.	L_1.	n_1.	v_1.	q.
		m			
I	3,202	0,878	2306,3	12,190	5354,0
II	3,206	0,689	3011,8	12,491	5629,7
III	3,202	0,912	2245,5	12,328	5476,7
IV	3,198	0,908	2281,6	12,471	5597,3
V	3,195	0,874	2348,6	12,356	5189,3

Bei andern Versuchen mit weiſsem Krystallglas von Baccarat haben wir, Hr. Chevandier und ich, die folgenden Zahlen gefunden [2]):

$$D = 3{,}330 \qquad v_1 = 12{,}211 \qquad q = 5588.$$

Nachdem die Längenveränderungen sonach bewährt worden waren, konnten wir sie mit den Volumsveränderungen vergleichen. Nach Poisson ist

$$\frac{\Delta U}{U} = \tfrac{1}{2} \cdot \frac{\Delta L}{L}$$

und weil

$$U = LS \qquad \text{und } \Delta U = \omega S$$

muſs man finden:

$$\omega S = \tfrac{1}{2} \Delta L.\, S.$$

1) *Ann. de chim. et de phys. Sér. III. T. XII. p.* 598. (Ann. Ergänzungsband II. S. 89.)

2) *Ann. de chim. et de phys. Sér. III. T. XIX. p.* 134.

Digitized by Google

Tafel XI. — Verlängerungen und Volumszunahmen.

No. der Röhre.	S □mm.	s □mm.	ΔL mm.	ω mm.	$\frac{1}{2}\Delta LS$	ωSs	$\frac{1}{3}\Delta LS$
			Messingröhren.				
I	19,182	0,14248	0,08450	3,6508	0,81047	0,52017	0.54032
II	19,292	0,14413	0,09109	3,7718	0,87866	0,54363	0,58578
III	19,113	0,18358	0,09308	3,0561	0,88949	0,56104	0,59299
			Glasröhren.				
I	48,978	0,18358	0,21908	21,033	5,3650	3,8613	3,5767
III	32,710	0,14248	0,24848	16,997	4,0639	2,4217	2,7093
IV	15,668	0,14248	0,19508	8,051	1,5282	1,1472	1,0188
V	22,032	0,14248	0,19844	5,465	1,1938	0,7786	0,7959

Diese Versuche zeigen einleuchtend die Unrichtigkeit des Poisson'schen Gesetzes, denn die Werthe von $\frac{1}{2} \cdot \frac{\Delta L}{L}$ sind immer sehr bedeutend gröſser als die von $\frac{\Delta U}{U}$, während die von $\frac{1}{3} \cdot \frac{\Delta L}{L}$ wie man sieht, sehr gut mit ihnen übereinstimmen. Zwar sind diese letzteren bei den Messingröhren noch etwas zu groſs, allein bei den Glasröhren sind sie abwechselnd zu klein und zu groſs. Möglich ist, daſs bei den starren elastischen Körpern diese Gleichheit nicht in aller Strenge gültig sey; es ist sogar wahrscheinlich, daſs sie bei Körpern, die durch den Drahtzug oder das Streckwerk gegangen sind, folglich aufgehört haben wahrhaft homogene Körper zu seyn, nicht mehr stattfindet. Indeſs, da die Versuche nur sehr kleine Unterschiede ergeben und wir dasselbe Gesetz durch Versuche beim Kautschuk gefunden haben, so können wir es für jetzt als strenge richtig ansehen, und untersuchen, welche Modificationen man an der Theorie anbringen müsse, um sie mit dem Gesetz in Einklang zu bringen.

So modificirt giebt uns die Theorie für mehre besondere Fälle Formeln, die wir mit den Resultaten der Erfahrung vergleichen können und somit zu neuen Verificationen des angenommenen Gesetzes werden.

(Schluſs im nächsten Heft.)

Digitized by Google

VII. *Ueber die Natur der bisher für metallisches Titan gehaltenen Substanz.*

(Aus einem Briefe des Prof. Wöhler an den Herausgeber)

Ich habe Dir eine kleine Entdeckung mitzutheilen, die Dir eben so unerwartet seyn wird, als sie es mir selbst war. Die schönen kupferfarbenen Würfel von Titan, deren Bildung in den Hohöfen so häufig beobachtet wird, sind nicht das, wofür man sie bis jetzt gehalten hat; sie sind nicht ein einfacher, sondern sie sind ein zusammengesetzter Körper. Sie bestehen aus einer Verbindung von Cyantitan mit Stickstofftitan, zusammengesetzt nach der Formel $TiC^2N + 3Ti^3N$, und enthalten in 100 Theilen:

Titan	78,00	oder	Titancyanür	16,21
Stickstoff	18,11		Stickstofftitan	83,79
Kohlenstoff	3,89			

Die Beweisführung für diese Zusammensetzung findest Du in einer ausführlicheren Abhandlung im Januarheft 1850 der Annalen der Chemie und Pharmacie. Ich will hier nur kurz das Verhalten anführen, wodurch sich dieser Stickstoff- und Kohlenstoff-Gehalt verrathen hat.

Erhitzt man die Würfel in trocknem Chlorgas, so bildet sich liquides Titanchlorid und zugleich in reichlicher Menge ein flüchtiger Körper in kleinen schwefelgelben Krystallen, der eine bisher nicht bekannt gewesene Verbindung von Titanchlorid mit Cyanchlorid ist, die sich auch leicht unmittelbar aus beiden Chloriden hervorbringen läſst.

Schmilzt man feines Pulver von Titanwürfeln mit Kalihydrat, so entwickelt sich reichlich Ammoniakgas unter Bildung von titansaurem Kali.

Glüht man die Würfel in einem Strom von Wassergas, so zersetzen sie dasselbe unter Entwickelung von Wasserstoffgas und Bildung von Ammoniak und von Blausäure.

Die hiebei entstehende Titansäure, bei etwa 300facher Vergröſserung betrachtet, erscheint als eine Aggregation von

Digitized by Google

mehrentheils wohl ausgebildeten Krystallen, und diese Krystalle haben merkwürdigerweise die Form des Anatas. Es sind spitze Quadratoctaëder, meist mit starker Querstreifung der Flächen, von starkem, diamantähnlichem Glanz, theils farblos, meist aber nelkenbraun: kurz sie sind künstlicher Anatas, mit allen Eigenthümlichkeiten dieses seltenen Minerals.

Die Würfel haben ferner die auffallende Eigenschaft, als Pulver mit den Oxyden von Kupfer, Blei und Quecksilber gemengt und erhitzt, mit starker, sprühender Feuererscheinung und unter Reduction jener Metalle zu verbrennen. Die entstehende Hitze ist so groſs und so momentan, daſs selbst das Kupfer in einem Glasrohr zu Kugeln zusammenschmilzt. Diese Eigenschaft wurde benutzt zur Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes.

Was die Bildung der Würfel in den Hohöfen betrifft, so halte ich es für unzweifelhaft, daſs sie mit der in den Hohöfen schon so oft beobachteten Bildung von Cyankalium im Zusammenhang steht. Einige Versuche, die ich in dieser Hinsicht anstellte, scheinen diese Annahme vollkommen zu bestätigen. So gab ein Gemenge von Kaliumeisencyanür und Titansäure, eine Stunde lang Nickelschmelzhitze ausgesetzt, eine braune, ungeschmolzene, poröse Masse, worin man unter dem Mikroskop, untermengt mit metallischem Eisen, überall ein Netzwerk von kupferfarbenen, stark metallisch glänzenden, kurzen Prismen erkannte, die unzweifelhaft aus der Substanz der Würfel bestanden. Nachdem durch Salzsäure das metallische Eisen ausgezogen war, blieb ein braunes, unter dem Mikroskop kupferroth und krystallinisch erscheinendes Pulver zurück, welches alle Reactionen der Würfel zeigte. Auch habe ich die Angabe von Zinken, daſs die Würfel in sehr hoher Temperatur flüchtig sind, bestätigt gefunden.

Die Würfel, die zu diesen Versuchen dienten, stammten alle aus dem Hohofen zu Rübeland am Harz, worin neuerlich, wie Hr. Blumenau schätzt [1]), eine Titanmasse

1) Annalen d. Chem. und Pharm. 67. S. 122.

Digitized by Google

von wenigstens 80 Pfund an Gewicht gefunden worden ist. Ich habe nicht Gelegenheit gehabt, Würfel aus andern Hohöfen zu untersuchen, zweifle aber nicht, daſs sie in der Zusammensetzung alle identisch sind.

So lange die Titanwürfel für das reine Titan gehalten wurden, war es bei der Aehnlichkeit der Farbe ein verzeihlicher Irrthum, auch die zuerst von Freund H. Rose aus dem Ammoniak-Titanchlorid dargestellte kupferfarbene Substanz dafür zu halten. Aber dieser Körper ist ebenfalls keineswegs das, wofür man ihn hielt, sondern er ist *Stickstoff-Titan*, enthaltend fast 28 Proc. Stickstoff und zusammengesetzt nach der Formel $Ti^3 N^2$, das heiſst wahrscheinlich $2 Ti^3 N^2$, nämlich $3 Ti N + Ti^3 N$. Noch erkennt man bei näherer Vergleichung, daſs er auch in der Farbe von den Würfeln verschieden ist, die mehr einen Stich ins Gelbe haben. Mit Kalihydrat geschmolzen, giebt er reichlich Ammoniak, und beim Verbrennen an der Luft bilden 100 Theile nicht 166 Th. Titansäure, wie es bei reinem Titan der Fall seyn würde, sondern nur 120 Theile.

Diese ist aber nicht die einzige, isolirt darstellbare Verbindung zwischen Titan und Stickstoff; ich habe gefunden, daſs es deren noch zwei andere giebt. Alle diese Verbindungen zeigen, wie die Würfel, die eigenthümliche Erscheinung, als Pulver mit leicht reducirbaren Metalloxyden vermischt und erhitzt, unter sprühender, äuſserst heftiger Feuererscheinung sich zu oxydiren und das andere Metall zu reduciren. Alle vertragen eine mindestens bis zur Silberschmelzhitze gehende Temperatur, ohne zersetzt zu werden.

Das Stickstoff-Titan $= Ti N$ entsteht durch heftiges Glühen von Titansäure in einem Strom von getrocknetem Ammoniakgas. Als Pulver ist es dunkel violett, mit einem Schein in's Kupferfarbene; in Stücken ist es violett kupferfarben, metallisch glänzend.

Ein Stickstoff-Titan $= Ti^5 N^3$, wahrscheinlich eigentlich $= 2 Ti N + Ti^3 N$, entsteht, wenn man Rose's Titan ($Ti^3 N^2$) in einem Strom von getrocknetem Wasserstoffgas glüht, wobei ein Theil des Stickstoffs als Ammoniak

Digitized by Google

weggeführt wird. Es entsteht ferner, wiewohl innig gemengt mit Kohle, jedoch ohne Bildung von Cyantitan, wenn man Titansäure in einem Strom von Cyangas oder von Blausäuredampf glüht. Es ist schön messinggelb, fast goldgelb, und vollkommen metallglänzend.

Du fragst nun, wie ist denn eigentlich das reine metallische Titan beschaffen? Dieses ist zuerst von Berzelius dargestellt, jedoch nur wenig untersucht worden. Dieses ist der Körper, den er durch Erhitzen von Kaliumtitanfluorür mit Kalium erhielt [1]). Ich habe es auf diese Weise dargestellt, indem ich die unter starker Feuererscheinung statt findende Reduction in einem bedeckten Platintiegel vornahm. Nach dem Auswaschen ist es ein schwarzgraues, nicht krystallinisches Pulver, das auch durch Druck nicht die geringste Kupferfarbe annimmt, sondern unter dem Mikroskop als völlig metallglänzende, zusammengesinterte Klumpen von der Farbe des Eisens erscheint, ganz ähnlich dem durch Wasserstoffgas reducirten Eisen. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt es mit der glänzendsten Feuererscheinung zu Titansäure. In eine Flamme gestreut, verbrennt es, noch hoch über der Flamme, mit demselben blendenden Glanz und denselben sternförmigen, sprühenden Funken wie das Uran. In Sauerstoffgas erhitzt, brennt es mit blendendem, blitzähnlichem Feuer auf einmal ab. Mit Mennige vermischt und erhitzt, verbrennt es mit so heftiger Feuererscheinung, daſs die Masse wie ein Schuſs aus dem Rohr herausgeschleudert wird. Eben so heftig ist seine Verbrennung in Chlorgas, jedoch ebenfalls erst beim Erhitzen. Es ist ein Wasserzersetzendes Metall und wird nicht allein von Salzsäure unter Wasserstoffgas-Entwickelung aufgelöst, sondern fängt auch bei 100° in reinem Wasser an dieses zu zersetzen. Aus der Lösung in Salzsäure fällt Ammoniak ein schwarzes Oxyd, welches beim Erwärmen unter Wasserstoff-Entwickelung zuerst blau und dann zu weiſser Titansäure wird.

1) Diese Annalen Bd. IV. S. 3.

Digitized by Google

VIII. *Ueber die Entfernung des Schwefelwasserstoffs aus Auflösungen bei quantitativen Analysen; von Heinr. Rose.*

Sehr häufig muſs man bei der quantitativen Bestimmung des Chlors in Auflösungen die mit demselben verbundenen Metalle durch Schwefelwasserstoff fällen. Wenn man dann in der vom Schwefelmetall abfiltrirten Flüssigkeit die darin enthaltene Chlorwasserstoffsäure durch salpetersaure Silberoxydauflösung als Chlorsilber niederschlagen will, so erhält man durch den in der Auflösung noch befindlichen Schwefelwasserstoff eine Mengung von Chlorsilber und von Schwefelsilber. Durch Erhitzen der Flüssigkeit den Schwefelwasserstoff zu entfernen, ist nicht rathsam, weil dann auch etwas Chlorwasserstoff verflüchtigt werden könnte. In der Mengung das frisch gefällte Chlorsilber von dem Schwefelsilber durch Ammoniak zu trennen, ist umständlich, und macht die quantitative Bestimmung des Chlors minder genau. Ich bediente mich früher einer Auflösung von schwefelsaurem oder salpetersaurem Kupferoxyd, um das aufgelöste Schwefelwasserstoff als Schwefelkupfer abzuscheiden. Es entsteht hierdurch aber ein Verlust an Chlor, da das Schwefelkupfer in Verbindung mit Chlorkupfer als eine unlösliche Verbindung niederfällt [1]). Dasselbe ist aber auch der Fall, wenn die Auflösungen anderer Metalloxyde, welche aus sauren Auflösungen durch Schwefelwasserstoff als Schwefelmetalle abgeschieden werden können oder auch wenn die Hydrate dieser Oxyde angewandt werden. Es bilden sich also hier, wenn ein Ueberschuſs des Metalloxydsalzes mit Schwefelwasserstoff in Berührung kommt, ähnliche Verbindungen von Schwefelmetall mit Chlormetall, oder mit Metalloxydsalz, wie man sie schon seit längerer Zeit beim Quecksilber kannte [2]).

1) Pogg. Ann. Bd. 75, S. 5.
2) Pogg. Ann. Bd. 13, S. 59.

Digitized by Google

Nur sind jene Verbindungen hinsichtlich der Farbe von den Schwefelmetallen nicht so verschieden, wie dieſs bei den Quecksilberverbindungen der Fall ist.

Das beste Mittel, den aufgelösten Schwefelwasserstoff zu zerstören und abzuscheiden, ohne dabei einen Verlust an Chlor befürchten zu müssen, ist, wie ich nach mehreren Versuchen, die kein genügendes Resultat gaben, gefunden habe, eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd, die zu dem Zwecke vorräthig gehalten werden kann. Durch den Zusatz derselben wird durch den aufgelösten Schwefelwasserstoff nur etwas Schwefel abgeschieden, der kein Chlor enthält, und abfiltrirt werden kann. Dann erst wird durch salpetersaures Silberoxyd das Chlor als Chlorsilber gefällt.

XI. *Ueber das Meteoreisen von Zacatecas; von Dr. C. Bergemann in Bonn.*

Obgleich das Meteoreisen von Zacatecas schon wiederholt beschrieben worden ist [1]), so wird doch eine Analyse desselben bisjetzt vermiſst. Ich kam daher der Aufforderung des Hrn. Ober-Bergrath Dr. Burkart, eine solche anzustellen, um so bereitwilliger nach, als ich durch seine Güte eine hinreichende Quantität von den Bohrspähnen dieses Eisens erhielt, welche Derselbe bei der Trennung einiger gröſserer Stücke in Zacatecas gesammelt hatte.

Burkart's Beschreibung dieses Meteoreisens, mit wel-

1) Sonneschmidt's miner. Beschreibung der vorzüglichsten Bergwerks-Reviere in Mexico S. 192. Chladni über Feuermeteore u. s. w. Wien 1819 S. 336. Gilbert's Annalen Bd. 50. A. v. Humboldt's *Essai politique* Bd. 4. S. 107. Burkart's Aufenthalt in Mexico, Stuttgart 1836, Bd. I. S. 389. Partsch die Meteoriten des k. k. Hof-Mineralien-Kabinettes zu Wien 1843. S. 122.

cher die Angaben anderer Schriftsteller im Wesentlichen übereinstimmen, ist folgende:

„Diese Eisenmasse ist an $4\frac{1}{2}$ Fuſs rheinl. lang, 1 Fuſs 9 Zoll breit und im Mittel 9 Zoll stark. Das spec. Gewicht fand ich = 7,5 und die ganze Masse wäre demnach schwerer als sie von Sonneschmidt angegeben ist, der sie auf 20 Centner schätzt. Ihre Form ist ganz unregelmäſsig, doch ohne einspringende Winkel und nicht scharfkantig. Auf der Oberfläche ist sie ziemlich glatt, hat aber mehrere Vertiefungen und ist von vielen Sprüngen und Rissen durchsetzt. Das Eisen der Masse ist geschmeidig, dehnbar und daher nur äuſserst schwer zersprengbar. Es scheint sehr vereinzelte Parthien zu enthalten; wenigstens zeigen sich auf polirten Flächen rundliche und eckige Flecken, welche einen metallisch-glänzenden, ins Gelbliche spielenden Strich erlangen. Auf dem Bruch ist es körnig und hakig; mehrere Blätterdurchgänge sind an einzelnen Stellen zu bemerken. Seine Farbe ist lichtstahlgrün, einerseits dem Silberweiſsen, andererseits dem Dunkelstahlgrün sich nähernd“.

„Bei dem Aetzen entwickeln sich die Widmannstädtschen Figuren auf dem Eisen von Zacatecas nur schwach und unregelmäſsig.“

In diesem Eisen befinden sich $\frac{1}{2}$ bis 1 Lin. im Durchmesser haltende Flecke von gelblich grüner Farbe, welche anscheinend aus Magnetkies bestehen. Auf einer $1\frac{1}{2}$ bis 2 Zoll groſsen Schnittfläche konnte ich deren nur 5 bis 6 bemerken. Nach Partsch dagegen enthalten die Exemplare der k. k. Sammlung in Wien und besonders ein gröſseres Stück der berühmten Reichenbach'schen Sammlung neben dem Magnetkies vielleicht auch Schwefelkies, beide gleichsam als netzförmiges Geflecht durch das ganze Meteoreisen verbreitet, und wird diese eingesprengte Schwefelverbindung als Ursache betrachtet, weshalb die Widmannstädt'schen Figuren in diesem Meteoreisen fast gar nicht hervorzubringen sind. Jedoch, nachdem was ich von demselben zu sehen Gelegenheit hatte, scheint mir eine so

Digitized by Google

allgemeine Verbreitung des Schwefeleisens unwahrscheinlich und konnte ich die Ausscheidung auch immer nur für Magnetkies halten.

Die zur Analyse benutzten Bohrspähne waren ziemlich dünn und vom Rost stark angegriffen; andere daran haftende fremdartige Theile liefsen sich sonst nicht bemerken. Die Spähne würden sorgfältigst mit sehr verdünnter Schwefelsäure gereinigt, abgewaschen und bei der Siedhitze des Wassers getrocknet.

Ihr spec. Gewicht war im Mittel aus drei von mir angestellten Wägungen bei + 9° C. = 7,4891, was also mit Burkart's und Rumler's [1]) Angaben ziemlich übereinstimmt.

Eine vollständige Auflösung des Eisens war durch Säuren nicht zu bewirken. Der in Chlorwasserstoffsäure unlösliche Rückstand betrug nach drei bei der Ausführung der qualitativen Analyse angestellten Wägungen im Mittel 3,78 Proc.

Bei der Auflösung des Eisens wurde zugleich mit dem Wasserstoffgase eine Kohlenverbindung desselben entwickelt; die Kohle in dieser war mithin besonders zu bestimmen. Die Verbrennungs-Methoden von Regnault oder Bromeis konnten dazu nicht angewendet werden, da es mir nicht gelingen wollte das Eisen zu einem so feinen Pulver umzuwandeln, als solches zur Erreichung eines sicheren Resultates bei diesem Verfahren bilden mufs, wenn ich nicht Gefahr laufen wollte, das Meteoreisen mit Theilchen von dem zerkleinernden Werkzeugen zu verunreinigen. Ich wählte daher den von Berzelius angegebenen Weg und suchte die mit dem Wasserstoffgase bei der Auflösung von 2,74 Grm. Eisen durch verdünnte gereinigte Schwefelsäure fortgehende Kohle dadurch zu bestimmen, dafs dasselbe durch ein mit Kupferoxyd gefülltes erhitztes Rohr geleitet wurde, um, neben dem Wasser, Kohlensäure zu bilden, durch welche in einem mit einer Auflösung von Chlorcalcium und Ammoniak gefüllten Absorptions-Appa-

1) Partsch a. a. O. S. 151.

rate, der an dem Rohr angebracht war, kohlensaurer Kalk gefällt wurde. Nach der weiteren Bestimmung zeigte dieser ein Gewicht von 0,037 Grm. oder 1,359 Proc., was 0,164 Proc. Kohle entspricht. Eine vollständige Auflösung des Eisens hatte indessen auch durch die Schwefelsäure nicht stattgefunden. Es war ein schwarzer Bodensatz nebst kleinen Schüppchen, welche das Ansehen des Graphits beſaſsen, hinterblieben. Dieser Rückstand wurde nach dem Aussüſsen erst mit Chlorwasserstoffsäure, und, als auch diese ohne weitere Wirkung sich zeigte, mit Königswasser behandelt, wodurch Phosphorsäure und Schwefelsäure in sehr geringer Menge gebildet wurden.

4,79 Grm. Bohrspähne wurden durch Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, indem das sich dabei entwickelnde Wasserstoffgas in Bleisolution geleitet wurde, wobei augenblicklich Schwefelblei durch gleichzeitig entstehendes Schwefelwasserstoffgas sich bildete. Das erhaltene Schwefelblei wurde nach der Oxydation mit rauchender Salpetersäure u. s. w. bestimmt und aus dem Gewicht des entstandenen Salzes der Schwefel in den Bohrspähnen zu 0,040 Grm. oder 0,845 Proc. berechnet. Der nach der Gasentwicklung erhaltene Rückstand, auf welchen die Chlorwasserstoffsäure keine Einwirkung weiter zeigte, wurde noch mit Salpetersäure digerirt, um vielleicht abgeschiedenen Schwefel zur Schwefelsäure umzuwandeln. In dieser sauren Auflösung brachte indessen Chlorbaryumsolution kaum eine Trübung hervor und war der Schwefel mithin vollständig als Schwefelwasserstoffgas bei der Auflösung des Eisens entfernt worden.

Für die weitere Untersuchung wurde die Auflösung der 4,79 Grm. benutzt. Aus derselben konnte neben sich abscheidendem Schwefel durch Schwefelwasserstoff nur ein wenig Schwefelkupfer gefällt werden. Die Menge des aus dem Oxyde desselben berechneten metallischen Kupfers entsprach 0,030 Proc.

Nach Entfernung des Schwefelwasserstoffs und vollständiger Oxydation des Eisens wurde die Bestimmung von diesem in der neutral gemachten Flüssigkeit nach bekannter

Digitized by Google

Methode durch frisch bereitetes bernsteinsaures Ammoniak vorgenommen. Der Menge des Eisenoxydes entsprach 85,094 Proc. metallisches Eisen.

Die vom bernsteinsauren Eisenoxyd abfiltrirte und durch Eindampfen concentrirte Flüssigkeit wurde nun mit Ammoniumsulfhydrat behandelt um Schwefelnickel und Schwefelkobalt zu fällen, welche weiter nach der von Liebig angegebenen Methode von einander getrennt wurden. Es ergaben sich dabei 0,581 Grm. oder 7,999 Proc. Nickel und 0,032 Grm. oder 0,668 Proc. Kobalt.

In der von den Schwefelmetallen abfiltrirten Flüssigkeit war noch Bittererde enthalten, welche, nach Beseitigung der Schwefelverbindungen u. s. w., durch Bildung der phosphorsauren Ammoniak-Magnesia bestimmt wurde. Das Gewicht des Niederschlages entsprach 0,016 Grm. oder 0,340 Proc. Magnesium.

Der in Chlorwasserstoffsäure nicht lösliche Theil des Meteoreisens, dessen Gewicht = 0,175 Grm. betrug, bestand meistens aus der oben erwähnten braunschwarzen, pulverförmigen Masse, welche nicht viel schwerer als Wasser war und nach dem Aufrühren in demselben sich nur langsam wieder zu Boden senkte, und ferner aus wenigen metallisch-glänzenden Schüppchen. Es gelang vollkommen die leichteren Theile von den schwereren durch einige Tropfen Wasser herunter zu spühlen. Das Gewicht jener war 0,022 Grm.; sie wurden durch Digeriren mit Königswasser nur partiell gelöst und hinterlieſsen einen Rückstand von 0,016 Grm. In der Auflösung fand sich Eisen- und Nickeloxyd und eine Spur Phosphorsäure, Körper, welche auch aus den schwerern metallischen Schüppchen zu erhalten waren; ihr Gewicht muſs der Rechnung nach ursprünglich 0,006 Grm. betragen haben. Die unlöslichen 0,016 Grm. verbrannten bei starker Glühhitze, hinterlieſsen jedoch dabei noch einen aus Eisenoxyd bestehenden Fleck und bestanden mithin aus Kohle oder einer an Kohle sehr reichen Verbindung.

Digitized by Google

Der schwerere Theil des Rückstandes, im Gewicht von 0,153 Grm., wurde mit Salpetersalzsäure anhaltend digerirt, wodurch er sich um 0,079 Grm. seines Gewichts verminderte, indem Eisenoxyd, Nickeloxyd und Phosphorsäure gelöst wurden. Der in Chlorwasserstoffsäure unlösliche Theil der Bohrspähne enthält mithin Eisen und Nickel in Verbindung mit Phosphor. Für eine sichere quantitative Scheidung dieser hielt ich ihre Menge nicht für ausreichend, auch wenn die 0,006 Grm., welche der Kohle zuerst beigemengt waren, hinzugegeben wurden.

Der auch der Einwirkung der Salpetersalzsäure widerstehende Rückstand wog 0,071 Grm. und bestand aus Chromeisen. Er wurde mit ein wenig Salpeter und kohlensaurem Natron zusammengeschmolzen und die geschmolzene Masse mit Wasser ausgelaugt, um in der gewöhnlichen Weise qualitativ untersucht zu werden; seine Zusammensetzung wurde bei der Aufstellung der Resultate der Analyse als $\dot{\mathrm{Fe}}\,\dddot{\overline{\mathrm{Cr}}}$ angenommen.

Zur Bestimmung des Phosphorgehaltes [1]) in diesem Meteoreisen wurden 3,48 Grm. desselben mit Chlorwasserstoffsäure so lange digerirt als diese eine Einwirkung zeigte; der abfiltrirte Rückstand, welcher die Phosphorverbindungen enthielt, darauf mit Salpetersäure behandelt und diese Flüssigkeit wieder von dem aus Kohle und Chromeisen bestehenden unlöslichen Theile gesondert. Aus der Auflösung wurden die Metalle durch Ammoniumsulfhydrat entfernt, die Flüssigkeit angesäuert, gekocht u. s. w., darauf mit Ammoniak übersättigt und die Phosphorsäure durch Chlorcalciumsolution nach dem bekannten Verfahren gefällt. Die Menge des phosphorsauren Kalkes entsprach 0,019 Grm. oder 0,546 Proc. Phosphor.

Die Zusammensetzung des Meteoreisens von Zacatecas ist mithin folgende:

1) Die Bestimmungsweise der Phosphorsäure nach H. Rose, in d. Ann. Bd. 76, war zur Zeit der Ausführung dieser Analyse noch nicht publicirt.

Digitized by Google

Eisen	4,054	Grm.	oder	85,094	Proc.
Nickel	0,474	-	-	9,895	-
Kobalt	0,032	-	-	0,668	-
Kupfer	0,001	-	-	0,030	-
Magnesium	0,009	-	-	0,187	-
Kohle	0,007	-	-	0,164	-
Kohle mit wenig Eisen	0,016	-	-	0,334	-
Phosphoreisen und Nickel	0,079	-	-	1,649	-
Chromeisen	0,071	-	-	1,482	-
Schwefel	0,041	-	-	0,845	-
Mangan	Spuren				
	4,783			99,348.	

Die Phosphormetalle bestehen aus:

Eisen und Nickel	0,060	0,079 od. 1,649 Proc.	1,103
Phosphor	0,019		0,546.

Die Hauptbestandtheile dieses Meteoreisens sind also ebenfalls Eisen und Nickel, und zwar annähernd 9 At. Eisen gegen 1 At. Nickel, ein Verhältniſs, wie es Rammelsberg in dem magnetischen Theil des Meteorsteins von Klein-Wenden aufgefunden hat, und wie es sich überhaupt bei den meisten Meteoreisen zu wiederholen scheint. Ein so groſser Gehalt an Schwefeleisen, wie ihn die oben erwähnten Angaben von Partsch in dieser Masse vermuthen lieſsen, wird durch die vorstehende Analyse freilich nicht nachgewiesen, die Resultate derselben entsprechen dagegen der äuſseren Beschaffenheit derjenigen Stücke, welche ich zu sehen Gelegenheit hatte, vollständig. Magnetkies findet sich nur an einzelnen Stellen abgeschieden und selbst gröſsere Theilchen der Bohrspähne konnten aufgelöst werden, ohne daſs sich auch nur eine Spur von Schwefelwasserstoffgas dabei entwickelte, während es durch andere kleinere Theilchen oft augenblicklich reichlich gebildet wurde. Wird die Menge der Schwefelverbindung nach der Quantität des aufgefundenen Schwefels berechnet und die Zusammensetzung des Magnetkieses nach Frankenheim als $\overset{\prime}{F}\bar{e}$ angenommen, so würde diese 2,269 Proc. Magnet-

kies entsprechen und mithin 83,210 Eisen als mit Nickel vereinigt zurückbleiben.

Das untersuchte Meteoreisen besteht demnach aus;

Nickeleisen	93,77	Proc.
Magnetkies	2,27	-
Chromeisen	1,48	-
Phosphornickel und Eisen	1,65	-
Kohle	0,49	-
	99,66	

Dasselbe steht also hinsichtlich seiner Eisenverbindung dem Meteoreisen von Elbogen ziemlich nahe, enthält aber eine viel gröſsere Menge von Einmischungen, fast 6 Proc., wodurch die Erzeugung der Widmannstaedt'schen Figuren bedeutend erschwert werden muſs.

X. *Mineral-analytische Beiträge; von N. J. Berlin in Lund.*

1. *Sodalith von der Insel Lamö bei Brewig in Norwegen.* Dieses Mineral wurde von Hrn. Esmark aufgefunden und anfangs für Glaukolith angesehen. Es kommt in nieren- oder knollenförmigen Massen im Elaeolithe eingeschlossen vor; zuweilen schlieſst es wie eine Rinde den Elaeolith ein. Das lavendelblaue Mineral wurde von Hrn. Weibye [1]) gesandt und besteht nach von Borc aus

Kieselsäure	38,86
Thonerde	30,82
Natron	22 03
Kali	0,51
Kalkerde	1,21
Talkerde	0,44
Zinn, Mangan / Wolframsäure / Molybdänsäure	Spuren
Chlor	unbestimmt.
	93,87

1) Vergl.: „Zur Kenntniſs Norwegischer Mineralien" in Leonhard und Bronn's Jahrbuch.

2. *Thulit von der Eisengrube Klodeberg bei Arendal in Norwegen.* Herr Weibye fand im Jahre 1843 dieses Mineral in einer Schicht von Magneteisenstein in der vorgenannten Grube, wo es nicht wieder gefunden worden ist. Es sieht dem rothen Mangankiesel sehr ähnlich, ist derb, im Bruche splittrig, von Farbe schön rosenroth. Nach einer von mir ausgeführten Analyse besteht es aus (Spec. Gew. 3,34)

Kieselsäure	40,28	Sauerstoff	20,92
Thonerde	31,84	14,85	15,31
Eisenoxyd	1,54	0,46	
Kalkerde	21,42	6,12	
Talkerde	0,66	0,25	6,58
Manganoxydul	0,95	0,21	
Vanadinsäure	0,22		
Glühverlust	1,32		
Alkali	unbestimmt.		
	98,23		

Hieraus läſst sich die Formel des Epidots berechnen, dessen rothe Varietät Thulit genannt worden ist.

3. *Pyrophyllit von Westanå.* Der Pyrophyllit vom Ural und von Spaa sind von Hermann und von Rammelsberg mit verschiedenen Resultaten untersucht worden. Da dieses Mineral im Jahre 1844 auch in Schweden, in der verlassenen Eisengrube Westanå in Schonen gefunden wurde, so hat Sjögren dasselbe im hiesigen Universitäts-Laboratorium analysirt. Der fragliche Pyrophyllit kommt in einem Quartzgange neben Eisenglimmer vor, zuweilen in sehr schönen Exemplaren. Das Spec. Gew. 2,78—2,79. Zwei Analysen gaben:

Kieselsäure	67,77	65,61	Sauerst.	34,09
Thonerde	25,17	26,09		12,42
Eisenoxyd	0,82	0,70		
Kalkerde	0,66	0,69		
Talkerde	0,26	0,09		
Manganoxydul	0,50	0,09		
Wasser	5,82	7,08		6,29
	101,00	100,35		

Digitized by Google

Das Mineral war über Schwefelsäure getrocknet. In drei andern Versuchen wurde der Wassergehalt zu 5,62, 5,77, 7,29 gefunden. Die obigen Resultate stimmen mit dem von Rammelsberg erhaltenen gut überein und führen, wenn man die Einmengungen als Bisilicate in Abzug bringt, zu der von Demselben vorgeschlagenen Formel

$$\dddot{Al}^{2}\,\dddot{Si}^{5} + 2\dot{H}.$$

Es verdient bemerkt zu werden, daſs L. E. Walmstedt (*Min. analytiske Studier. Upsala* 1848) für den kalifreien Agalmatolith aus China dieselbe Zusammensetzung gefunden hat.

4. *Stilbite von Gustafsberg in Jemtland (Schweden) und aus der Barbro-Grube in Norwegen.* Diese Mineralien sind ebenfalls von Sjögren analysirt; die Analysen des bei + 100° getrockneten Mineralpulvers geben:

	Gustaſsberg.		Barbro-Grube.
Kieselsäure	57,41		58,41
Thonerde	16,14		16,56
Eisenoxyd	0,25		— —
Kalkerde	8,75		7,89
Wasser	16,60		16,53
Talkerde, Alkalien	Spuren	Talkerde, Manganoxydul	0,54
	99,15		99,93

Die meisten der bisher ausgeführten Stilbit-Analysen gaben 18,5 bis 19 Proc. Wasser, während der berechnete Wassergehalt nur 17 Proc. beträgt. Dieses rührt daher, daſs das über Schwefelsäure getrocknete Mineral hygroskopisches Wasser zurückhält, welches erst bei + 100° ausgetrieben werden kann. Sjögren fand in drei mit dem über Schwefelsäure getrockneten Minerale angestellten Versuchen den Wassergehalt 18,40, 18,10, 18,02; das bei + 100° getrocknete zeigte dagegen einen Wassergehalt von 16,80, 16,61, 16,53.

5. *Rother Zeolith von Mora Stenar in der Nähe von Upsala.* Dieser Zeolith, der in den äuſsern Eigenschaften

dem sogenannten Edelforsit vollkommen ähnlich ist, besteht nach Sjögrens Analyse aus

Kieselsäure	51,61	Sauerst.	26,82
Thonerde	19,06		9,81
Eisenoxyd	2,96		
Kalkerde	12,53		3,58
Wasser	14,02		12,46
	100,18.		

Dieses führt ziemlich nahe zu der von Gerhardt für den Laumontit vorgeschlagenen Formel

$$\mathrm{Ca}^3\,\dddot{\mathrm{Si}}^2 + 3\,\dddot{\mathrm{Al}}\,\dddot{\mathrm{Si}}^2 + 12\,\dot{\mathrm{H}},$$

welche fordert

Kieselsäure	51,53
Thonerde	21,49
Kalkerde	11,92
Wasser	15,06
	100.

Die Analysen ähnlicher Zeolithe sind: I. von Aedelfors (Edelforsit) von Retzius; II. desselben Minerals von Hisinger; III, von Fahlun und IV. von Mårtenberg, beide von Hisinger. Diese Analysen gaben

	I.	II.	III.	IV.
Kieselsäure	60,28	53,76	60,0	53,37
Thonerde	15,42	18,47	15,6	16,50
Eisenoxyd	4,16	4,02	1,8	2,36
Kalkerde	8,18	10,90	8,0	13,00
Wasser	11,07	11,23	11,6	10,67
	99,11	98,38	97,0	95,90

Da sowohl Retzius als Hisinger darauf hindeuten, daſs die Mineralien nicht frei von eingemengtem Quarz seyen, so ist es bei Vergleichung dieser Analysen mit der obigen nicht unwahrscheinlich, daſs alle Mineralien, welche Rother Zeolith, Mehlzeolith, Aedelforsit, Zéolith rouge u. s. w genannt worden sind, nichts als Laumontit, vielleicht in mehr oder minder verwittertem Zustande sind. Diese Ansicht äuſsert auch Hisinger in Bezug auf den Zeolith von Fahlun.

Digitized by Google

XI. *Chemische Untersuchung des Embolits oder Bromchlorsilbers; von C. F. Plattner.*

In diesen Annalen Bd. LXXVII, S. 134, theilt Herr Prof. Breithaupt seine mineralogische Bestimmung des natürlichen Bromchlorsilbers mit und fügt auch das Resultat der von mir unternommenen chemischen Untersuchung dieses Minerals bei, von welcher Untersuchung ich das Speciellere noch anzugeben habe.

Der besondern Güte des auf der Freiberger Bergacademie studirenden Herrn Sewell, aus England, verdanke ich ebenfalls, wie Hr. Prof. Breithaupt, einige Mineralien von der Grube Colorada zu Copiapo in Chile. Unter diesen Mineralien befinden sich drei kleine Stücke, von denen das eine hauptsächlich aus einer zerstörten, eisenoxydreichen erdigen Gangmasse besteht und an der einen Seite mit einem rindenartigen, dunkelbraunen geschmeidigen Ueberzug versehen ist, der sich vor dem Löthrohre wie reines Chlorsilber verhält. Die beiden andern Stücke dagegen bestehen aus einem Gemenge von einem, dem Silberhornerze ähnlichen Minerale und einer zum Theil zerstörten, eisenoxydreichen erdigen Gangmasse; auch zeigt das eine dieser beiden Stücke hie und da kleine Drusen, die aus theils rundlichen, theils krystallinischen meist glänzenden Körnchen, von spargelgrüner Farbe, gebildet sind. Herr Th. Richter fand, als er die letzten beiden Stücke in meinem Laboratorium vor dem Löthrohre prüfte, daſs dieselben nicht, wie jenes, reines Chlorsilber, sondern eine Verbindung von Chlorsilber und Bromsilber enthalten. Dieſs veranlaſste mich, eine genaue chemische Untersuchung dieses Minerals vorzunehmen, um zu ermitteln, in welchem Verhältnisse die Menge des Chlorsilbers zu der des Bromsilbers darin vorhanden sey.

Die Resultate der qualitativen und quantitativen chemischen Untersuchung sind nun folgende.

1. Verhalten vor dem Löthrohre etc.

Auf Kohle schmilzt das von fremdartiger Beimengung freie Mineral sehr leicht, breitet sich aus, und reducirt sich im Reductionsfeuer, unter Entwickelung eines stechenden Bromgeruchs, allmälig zu metallischem Silber. Bei einem Zusatz von Soda wird es sogleich reducirt. Gräbt man die im letztern Falle zum Theil in die Kohle gedrungene alkalische Masse mit dem Messerchen aus, löst dieselbe auf einem kleinen Filtrum in siedend heiſsem Wasser auf, dampft die klare Auflösung in einem Porcellanschälchen zur Trockniſs ab, und schmelzt das trockne Salz in einem Glaskölbchen mit doppelt schwefelsaurem Kali, so entwickeln sich rothgelbe Bromdämpfe, die, trotz der sich gleichzeitig entwickelnden schwefligen Säure, deutlich an ihrem eigenthümlichen Geruch erkannt werden können.

Schmelzt man einige Körner des Minerals mit doppelt schwefelsaurem Kali in einem Glaskölbchen, so vereinigen sich dieselben zu einem dunkelroth erscheinenden Tropfen, ohne daſs das darüber befindliche flüssige saure Kalisalz merklich gefärbt wird; auch ist eine Entwickelung von gefärbten Dämpfen nicht wahrzunehmen, zum Beweis, daſs das Mineral frei von Jod ist, welches, da Jodsilber sich durch doppelt schwefelsaures Kali zerlegen läſst, violette Dämpfe entwickeln würde. Läſst man das Ganze erkalten, so erstarrt das geschmolzene Mineral zu einer Perle, die ihre dunkelrothe Farbe nach und nach in eine citron- bis schwefelgelbe umändert. Löst man das geschmolzene Kalisalz in Wasser auf und setzt die zurückbleibende gelbe Perle, nachdem ihre Oberfläche mit Flieſspapier abgetrocknet worden ist, der Einwirkung des Tageslichtes aus, so färbt sie sich allmälig spargelgrün; sie nimmt also dieselbe Farbe an, welche die krystallinischen Körner des Minerals besitzen. Da die gelbe Farbe des mit doppelt schwefelsaurem Kali geschmolzenen und hierauf erkalteten Minerals weniger intensiv ist, als die des auf dieselbe Weise geschmolzenen Bromsilbers, und das Chlorsilber eben so geschmolzen, nach dem Erkalten eine weiſse Farbe besitzt,

Digitized by Google

so geht daraus hervor, daſs das im Minerale befindliche Silber nicht allein an Brom, sondern zum Theil an Chlor gebunden ist.

Schmelzt man kleine Körner des Minerals mit Kupferoxyd auf Kohle in der innern Löthrohrflamme zusammen, so wird die äuſsere Flamme anfangs grünlich, später aber intensiv grünlichblau gefärbt.

Es ergiebt sich demnach aus vorstehendem Verhalten das Resultat, daſs das Mineral aus Brom- und Chlor-Silber besteht.

2. Quantitative Bestimmung der Bestandtheile.

Da von den beiden Exemplaren, die mir zur chemischen Untersuchung zu Gebote standen, auf mechanischem Wege nicht so viel reines Bromchlorsilber erlangt werden konnte, als zu einer Analyse erforderlich war, so muſste die nöthige Menge durch Ausschmelzen mit einem reichlichen Zusatz von doppelt schwefelsaurem Kali in einem Porcellantiegel gewonnen worden; welches Verfahren auch ohne Bedenken eingeschlagen werden konnte, da das genannte saure Salz in erhöhter Temperatur auf Brom- und Chlor-Silber nur äuſserst schwach, auf Eisenoxyd und erdige Basen dagegen sehr stark auflösend einwirkt. Es wurden dazu reichlich 3 Grm. des mit erdigen Theilen vermengten Minerals im Stahlmörser so weit als möglich zertheilt und davon die reinsten platt gedrückten Theile in einem Porcellantiegel mit einer hinreichenden Menge doppelt schwefelsauren Kalis bei geringer Hitze nur so lange geschmolzen, bis die Oberfläche des flüssigen Salzes sich frei von oben aufschwimmenden Theilen des ausgeschmolzenen Minerals zeigte. Nach dem Erkalten des Tiegels wurde die geschmolzene Masse mit heiſsem Wasser behandelt, wobei das Bromchlorsilber rein von allen fremdartigen Gemengtheilen in Form einer gedrückten Kugel mit fast rein schwefelgelber Farbe zurückblieb. Die wässerige Auflösung des zum Schmelzen gebrauchten Salzes, in welcher sich fein zertheilte Kieselerde befand, wurde mit viel Was-

Digitized by Google

ser verdünnt, und mit Chlorwasserstoffsäure versetzt, wobei sich ein wenig Chlorsilber ausschied, welches den Beweis lieferte, daſs bei der Schmelzung des Minerals mit doppelt schwefelsaurem Kali ein wenig Chlor- und Bromsilber zerstört worden war. Da indessen die Menge dieses Chlorsilbers gegen die Menge des ausgeschmolzenen Bromchlorsilbers nur äuſserst gering war, so konnte dieselbe ohne Bedenken unberücksichtiget bleiben.

Von dem ausgeschmolzenen Bromchlorsilber wurden 1,705 Grm. auf metallischem Eisen reducirt, wozu das Eisen in Form einer kleinen dünnen Platte in einem Porcellangefäſs mit Wasser übergossen und dasselbe mit einem Tropfen Chlorwasserstoffsäure angesäuert worden war. Das in dem verdeckt gehaltenen Porcellangefäſs reducirte Silber wurde anfangs mit sehr verdünnter Chlorwasserstoffsäure, zuletzt aber mit reinem Wasser gekocht, hierauf getrocknet und geglüht; es wog

1,140 Grm., welche 66,862 Theilen in 100 entsprechen,
die demnach mit 33,138 - Brom und Chlor
zu 100,000 Theilen verbunden waren.

Da nun eine directe Bestimmung des Gehaltes an Brom und Chlor mit Schwierigkeiten verbunden ist, und bei einer so geringen Menge Minerals zu weniger genauen Resultaten führen dürfte, als durch Berechnung nach der, in der 4ten Auflage von H. Rose's Handbuch der analytischen Chemie, Bd. 2, S. 572, beschriebenen, von Berzelius angegebenen Methode, so wurde auch hier zur Bestimmung der genannten beiden Bestandtheile die Berechnung vorgezogen. Diese Berechnung beruht darauf: daſs sich die Brommenge zu dem Gewichtsunterschied zwischen dem Gemisch von Bromsilber und Chorsilber und dem, der gefundenen Silbermenge entsprechenden, Betrag an Chlorsilber verhält, wie das Aequivalent des Broms zur Differenz der Aequivalente des Broms und Chlors.

Die zu einer solchen Berechnung für gegenwärtigen Fall erforderlichen Zahlen sind folgende:

66,862 Theile Silber entsprechen 88,817 Theilen Chlorer.

Digitized by Google

Ziehet man von 100,000 Theilen Brom- und Chlorsilber
diese 88,817 Theile Chlorsilber ab,
so ergeben sich 11,183 Theile Gewichtsunterschied.
Das Aequivalent des Broms = 1000,0,
- - - - Chlors = 443,3,
also 556,7 Differenz.

Es verhalten sich nun

$$556{,}7 : 1000 = 11{,}183 : x \text{ Theilen Brom;}$$

$$x = \frac{11{,}183 \, . \, 1000}{556{,}7} = 20{,}088 \text{ Theile Brom.}$$

Zieht man von den obigen 33,138 Th. Brom und Chlor
diese 20,088 Th. Brom ab,
so bleiben 13,050 Th. Chlor.

Das Mineral besteht demnach in 100 Gewichtstheilen aus:

66,862	Gewth. Silber	=	5 Aeq.
20,088	- Brom	=	2 -
13,050	- Chlor	=	3 -
100.			

Hieraus ergiebt sich die chemische Formel 2 Ag Br + 3 Ag Cl, welcher folgende Zusammensetzung entspricht:

Silber	5 Aeq.	= 6750	oder 66,964
Brom	2 -	= 2000	- 19,841
Chlor	3 -	= 1330	- 13,195
		10080	100.

XII. *Ueber die Fessel'sche Wellenmaschine, den neueren Boutigny'schen Versuch und das Ergebniſs fortgesetzter Beobachtungen in Betreff des Verhaltens krystallisirter Substanzen gegen den Magnetismus.*

(Aus einem Schreiben des Hrn. Prof. Plücker an den Herausgeber).

Bonn, den 26. Novbr. 1849.

Hiemit übersende ich Ihnen die versprochene Notiz über den Fessel'schen Apparat zur Darstellung der Wellenbe-

wegung des Licht-Aethers, welcher bereits seit ein paar Monaten in Ihren Händen ist. Ich habe damit so lange gezögert, weil ich zugleich über einen neuen Apparat, der eben fertig geworden ist, berichten wollte. Herrr Wheatstone hat zuerst die sinnreiche Idee gehabt, gleich lange parallele Stäbe, die an einem Ende mit einem Knopfe versehen sind, durch Auflegen und Anstoſsen an zwei gleiche Wellenmodelle von Mahagoniholz, die unter einem Winkel von 90° gegen einander gerichtet sind, in eine solche Lage zu bringen, daſs die Aufeinanderfolge der Knöpfe die Form derjenigen Wellen darstellt, die aus den beiden Wellen resultirt. Bringen wir die Wellen-Modelle gegen einander in alle möglichen Lagen, so erhalten wir alle möglichen Formen, die die Lichtwellen in der geradlinien elliptischen und kreisförmigen Polarisation haben. Dieses konnte bei dem Apparate, den ich bei Herrn Wheatstone im Herbste 1848 sah, durch eine continuirliche Verschiebung *eines* der beiden Modelle geschehen, wonach der Polarisationszustand continuirlich sich änderte. Der Anblick dieses Apparats gab mir sogleich den Gedanken, daſs man *durch gleichzeitige Verschiebung beider Modelle* — nachdem man sie in eine solche gegenseitige Lage, wie sie der Form der Welle in jeder beliebigen Polarisationsart des Lichtes entspricht, fest verbunden hat — die wirkliche *Bewegung* der Aethertheilchen bei dieser Art der Polarisation darstellen könne. Diese Idee hat Herr Fessel, Lehrer an der Provinzial-Gewerbschule zu Cöln und zugleich ein geschickter practischer Mechaniker, in dem, in Ihren Händen befindlichen, Apparate ausgeführt.

Die Stäbe, die gleich lang und an ihrem obern Ende mit einem kleinen Knopfe versehen sind, stehen senkrecht auf einem nach der Form einer senkrechten Welle gebogenen Messingstreifen, der, auf Eichenholz, an einem Schieber *A* von Mahagoni befestigt ist. Ueber diesem ersten Schieber *A* befindet sich ein zweiter *B*, bestehend aus zwei parallelen horizontalen Messingblechen, in welchen senkrecht über einander zwei sich genau entsprechende, voll-

kommen gleiche Wellenlinien geschnitten sind, durch welche die Stäbe hindurchgesteckt werden. Die einzelnen Stäbe sind von einander durch zwei Lagen paralleler horizontaler Metallstreifen getrennt, so daſs sie nur in den Zwischenräumen zwischen denselben, ohne zu viel Spielraum, fortgeschoben werden können. Statt des obern Schiebers *B* kann auch ein Schieber *C* eingesetzt werden, in welchem, statt der beiden eingeschnittenen Wellenlinien, zwei geradlinige Einschnitte gemacht sind.

Wenn man diesen letzten Schieber *C* gebraucht, so erhält man durch Ausziehen und Einstoſsen des untern Schiebers *A* die Bewegung einer verticalen Welle polarisirten Lichtes.

Wenn man sich der Schieber *A* und *B* bedient, so erhält man zunächst, durch Verschiebung des einen Schiebers gegen den andern, wie bereits Herr Wheatstone, die Form der Lichtwellen in allen möglichen Polarisationsarten, und wenn man dann die beiden Schieber mit einander verbindet und gleichzeitig bewegt, die entsprechende Bewegung der Aetherteilchen selbst.

Um das Entstehen der Wellen im ruhenden Aether zu veranschaulichen, sind noch zwei Schieber, *D* und *E*, hinzugefügt, der eine mit einem Wellenmodell, das in einer Ebene ausläuft, der andere mit Welleneinschnitten, die zuletzt geradlinig werden. Man kann auch die Schieber *A* und *E* oder *D* und *B* combiniren; dann sieht man wie zu einer verticalen Welle eine horizontale, oder zu einer horizontalen Welle eine verticale hinzukommt. Die Combination von *D* und *E* endlich zeigt das Entstehen einer einfachen verticalen Welle.

Der neue oben erwähnte Apparat ist vorzugsweise dazu bestimmt, eine auf einen Krystall auffallende Lichtwelle, zugleich mit der Bewegung der beiden Lichtwellen im Innern des Krystalls, darzustellen. Er ist gewissermaſsen aus drei bereits früher beschriebenen Apparaten zusammengesetzt; ein Schieber *F* giebt die Welle in der Luft, und zwei Paare mit einander verbundener Schieber *G* und *H*, *F* und *K*,

Digitized by Google

geben die beiden Wellen, in welche jene, beim Eintritt in den Krystall, sich theilt. Durch Umbiegen werden die Knöpfe der durch diese beiden Schieberpaare bewegten Nadeln so gerichtet, daſs alle, für den Fall der Ruhe, in einer geraden Linie liegen, der gemeinschaftlichen Axe der drei Wellen. Die Bewegung wird durch gezahnte Stangen und drei Räder vermittelt, und ist für die drei Wellen eine verschieden schnelle.

Wenn in jedem Schieberpaare die Phasen der beiden Wellen übereinstimmen, so haben wir den Fall einer Lichtwelle, die auf einen parallel mit der Axe geschnittenen Doppelspath senkrecht auffällt, und deren Ebene mit dem Hauptschnitte einen Winkel von 45° bildet, und sich in zwei senkrecht gegen einander schwingende, geradlinige Wellen auflöset. Die relativen Längen, Intensitäten und Geschwindigkeiten der Wellen sind dem bezeichneten Falle des Doppelspathes annäherungsweise entnommen.

Wenn der Phasenunterschied der beiden Wellen in den Schiebern *G* und *H*, so wie in *I* und *K* — es kann derselbe ganz beliebig genommen werden — insbesondere $\frac{1}{4}$ Wellenlänge beträgt, so haben wir den Fall einer Lichtwelle, die, nach der Axe in Bergkrystall eintretend, sich in zwei kreisförmig polarisirte, sich rechts und links drehende Wellen zerlegt. Man sieht, wie in dem Falle des Doppelspaths die beiden sich kreuzenden Wellen, hier die mit verschiedenen Geschwindigkeiten sich drehenden rechts und links gewundenen Spiralen im Innern des Krystalls, so wie die Drehung der Polarisations-Ebene, die eine Folge davon ist.

Obgleich ich ziemlich vertraut mit der Theorie der Wellenbewegung des Aethers im Innern der Krystalle bin, so hat der neue Apparat doch sehr dazu beigetragen, mir diese Bewegung anschaulicher zu machen. Es springt zum Beispiel auf den ersten Blick in die Augen, wie die Drehung der Polarisations-Ebene im Bergkrystall der Dicke der senkrecht gegen die Axe geschnittenen Platte proportional ist, und daſs, wenn diese Drehung 180° beträgt, die Zahlen der nach der Axe fortschreitenden beiden Lichtwellen in-

nerhalb der Platte um eine Einheit verschieden sind. Diese Zahlen seyen daher $(m+1)$ und m, die entsprechenden Brechungs-Coëfficienten μ' und μ, endlich sey die Dicke der Platte, die die Polarisations-Ebene für eine bestimmte Farbe um 90° dreht, gleich c und die Länge der entsprechenden längern Welle λ, so ist

$$\frac{\mu}{\mu'} = \frac{m+1}{m}, \quad m\lambda = c,$$

und folglich:

$$\lambda = 2c\left(\frac{\mu}{\mu'} - 1\right)$$

$$\frac{\mu}{\mu'} = \frac{\lambda}{2c} + 1.$$

Wir können hienach die doppelte Brechung nach der Axe des Bergkrystalls berechnen, und umgekehrt, aus der Messung dieser doppelten Brechung für einen bestimmten Fall, auf neuem Wege die Länge der Lichtwellen für die betreffende Farben bestimmen. Die numerische Verification dieser Formeln würde eine neue Bestätigung der Fresnel'schen Theorie geben. Ich schreibe sie hier bloſs hin zur Empfehlung des Apparates, den Herr Fessel genau und elegant ausgeführt hat [1]).

Vielleicht interessirt es Sie, eine Bestätigung der neuesten Versuche des Herrn Boutigny zu erhalten. Um Ostern dieses Jahres hat derselbe, mit gewohnter Freundlichkeit, mir seine frühern Versuche gezeigt und seine seltene Ausdauer in Verfolgung eines fruchtbaren Gedankens bewundernd, nahm ich damals den Eindruck mit hinfort, daſs es sich hiebei um lange noch nicht vollständig enthüllte Naturgesetze handle, worin ich durch die Nachricht von seinen letzten Versuchen nur bestärkt wurde. In Folge einer mündlichen Besprechung dieser Versuche, schrieb mir Herr Fessel aus Cöln, er habe am folgenden Tage seine Finger in möglichst stark erhitztes Blei eingetaucht, der hervorragende Nagel eines Fingers sey dabei verbrannt wor-

1) Herr Fessel hat den Preis dieses Apparates auf 90 Thaler festgestellt. Der einfache Apparat mit den Schiebern *A*, *B* und *C* kostet 25 Thlr., und wenn die Schieber *D* und *E* noch hinzukommen 35 Thlr.

Digitized by Google

den, sonst aber seyen die Finger ganz unversehrt geblieben; und gleich darauf schrieb er mir weiter, ein Arbeiter in der Maschinenfabrik von Behrens et Comp. zu Cöln habe den Versuch mit geschmolzenem Eisen gemacht und wolle denselben vor mir wiederholen. Dieses Anerbieten annehmend, ging ich in Begleitung mehrerer Personen, die sich für die Sache interessirten, nach Cöln. Der Arbeiter schlug in meiner Gegenwart wirklich mit den nicht benetzten Fingerspitzen, rasch und nicht ohne Aengstlichkeit, gegen die Oberfläche des Eisens, das eben aus dem Schmelzofen in eine Wanne ausgeströmt war und später zum Gusse einer groſsen Ofenplatte verwendet wurde. Von der Richtigkeit der Boutigny'schen Versuche war ich hienach vollständig überzeugt und als ich eben zu dem Arbeiter hinzutrat, um seine Fingerspitzen genauer zu untersuchen, schlug bereits einer der mich begleitenden beiden Assistenten des physikalischen Kabinets, mit der vollen flachen Hand, die er zuvor in Wasser getaucht hatte, so stark gegen die hellglühende Oberfläche, daſs geschmolzenes Eisen herumgeworfen wurde, und gleich darauf schlug auch der andere Assistent mit benetzter Hand hinein. Nach diesen Versuchen, die selbst gegen die von Boutigny angerathenen Vorsichtsmaſsregeln, nicht gegen die Masse zu schlagen, angestellt worden waren, schienen Versuche, die ich der Vorsicht wegen, vor dem Eintauchen machen wollte, für diesen Zweck überflüssig; ich benetzte die rechte Hand, steckte den Zeigefinger fast ganz in die geschmolzene Masse und zog ihn, ganz langsam durch dieselbe hinfahrend, nach ein paar Sekunden wieder heraus. Ich fühlte, wie das Eisen vor meinem Finger floh und hatte in demselben *durchaus keine* Empfindung von Hitze [1]).

1) Schon vor länger als 20 Jahren sah Hr. Prof. H. Rose, bei einem Besuch der Hüttenwerke zu Avestad in Schweden, daſs ein Arbeiter, für eine geringe Belohnung, flüssiges Kupfer mit der bloſsen Hand aus einem Tiegel schöpfte und gegen die Wand warf. Es bestätigt dieſs, wie andere Thatsachen, die Hr. Boutigny selbst in seiner (nächstens auch in diesen Annalen erscheinenden) Abhandlung aufführt, daſs das erwähnte Phänomen, namentlich in technischen Kreisen, längst kein unbekanntes war. P.

Digitized by Google

Ich würde die Temperatur des Eisens, die etwa 1500° C. war, nicht auf 36° geschätzt haben, der Finger war beim Herausziehen weniger warm als die übrige Hand. Auch Herr Fessel und meine drei übrigen Begleiter wiederholten unter Modificationen diese Versuche; einer derselben mit trockener Hand, einer bemerkte, wie die zuvor in Wasser eingetauchte Hand, nur so weit trocken herauskam, als sie nicht eingetaucht war, ein dritter schöpfte das Eisen mit der hohlen Hand. Die kleinen Härchen auf den eingetauchten Fingern waren überall verschwunden, die Nägel hatten durchaus nichts gelitten, auch war kein besonderes Eindringen der Wärme durch die Nägel bemerkbar. Die herausgezogene Hand hatte einen schwachen brenzlichen Geruch, der, wo Schwielen vorhanden, stärker war; aber nirgend das geringste Gefühl einer Verbrennung oder auch nur einer unangenehmen Hitze. Gewisse Operationen der niedern Chirurgie würden sich hiernach am schmerzlosesten machen lassen, wenn man den Fuſs in ein Bad glühenden Eisens brächte. Zuletzt machte ich noch einen Versuch, dem eigentlich seine Stelle früher bestimmt war: ich hing den Finger eines ledernen Handschuhes, den ich von Innen stark benetzt und um einen Holzstab gezogen hatte, beinah eine Minute lang in das geschmolzene Eisen: beim Herausziehen war der Handschuh nicht nur nicht verbrannt, sondern auch nur etwa (ein Thermometer stand mir damals nicht zu Gebote) 40° warm.

Vermuthungen und theoretische Ansichten über diese merkwürdigen Erscheinungen, hier schon, ohne weitere Versuche, auszusprechen, würde voreilig seyn. Ich hoffe indeſs, Ihnen darüber bald einen Beitrag für die Annalen schicken zu können.

Da eine Uebersetzung meines Briefes, den Herr Faraday in dem *Philosophical Magazine* abdrucken lieſs und in welchem ich demselben 1°, das entgegengesetzte Verhalten der positiven und negativen Krystalle zwischen den Magnetpolen, und 2°, die permanente Polarität des Cyanits nach

Digitized by Google

einer der Axenwirkung entsprechenden Richtung, die so stark ist, daſs derselbe schon durch die Erde, bei verschiedener horizontaler Aufhängung nach verschiedenen Azimuten sich richtet, zuerst meldete — in den Annalen erschienen ist [1]), so wurde eine von mir beabsichtigte desfallsige Mittheilung für dieselben unnöthig, und das um so mehr, als ich eine allgemeine Uebersicht meiner sämmtlichen, auf Magnetismus bezüglichen Beobachtungen in einer academischen Gelegenheitsschrift zum 3. August d. J. bald nachfolgen lieſs. Als vorläufige Ergänzung theile ich die folgende Gruppirung verschiedener von mir näher untersuchten Krystalle in Beziehung auf ihr magnetisches Verhalten mit.

Negative einaxige Krystalle.

a) Magnetische:
Turmalin,
Beryll,
Dioptas,
Arsenikblei,
Vesuvian.

b) Diamagnetische:
Antimon,
Kalkspath.

Positive einaxige Krystalle.

a) Magnetische:
Arsenik,
Eisenvitriol [2]),
Zinnstein,
Scapolith von Pargas,
Troostit.

b) Diamagnetische:
Wismuth,
Quarz (schwach).

Negative zweiaxige Krystalle.

a) Magnetische:
Rothes Blutlaugensalz,

b) Diamagnetische:
Antimonglanz,

1) Ann. Bd. 77, S. 447.

2) Ich rechne den Eisenvitriol hieher, weil er in magnetischer Beziehung sich ganz wie ein einaxiger positiver Krystall verhält, in dem eine einzige Richtung, um die herum Alles symmetrisch ist, von den Polen angezogen wird. Diese Richtung fällt mit derjenigen zusammen, welche zwei der von den beiden auf einander senkrechten optischen Axen gebildeten Winkel halbirt und mit der Hauptspaltungsfläche einen Winkel von 75° macht. In optischer Beziehung bildet der Krystall die Gränze zwischen positiven und negativen.

Digitized by Google

Staurolith,
Glimmer,
Diopsid,
Wolfram.

Arragonit,
Salpeter.

Positive zweiaxige Krystalle.

a) Magnetische:
Cyanit,
Augit,
Hornblende,
Strahlstein.

b) Diamagnetische:
Kupferglanz,
Bournonit,
Glaubersalz,
Gyps,
Topas.

Wie der zweiaxige *Cyanit* nach bestimmter Richtung magnetische Polarität hat und behält, stark genug um durch den Erdmagnetismus sich zu richten, so auch *Augit* und der einaxige magnetische *Zinnstein*. *Eisenglanzkrystalle* von Elba verhalten sich in Beziehung auf Polarität eigenthümlich. Als ich durch die Bemerkung geleitet, daſs die magnetische Axenwirkung mit dem Magnetismus der Masse in gleichem Maaſse zuzunehmen scheint, einen solchen Krystall nahm, um ihn in Beziehung auf Axenwirkung zu prüfen, bemerkte Herr Dr. Beer zuerst, daſs derselbe in allen Lagen, in welchen er einen Augenblick festgehalten wurde, in Ruhe blieb, wie auch seine Längen-Dimension gegen die Linie der Pole gerichtet war. Ich halte bis jetzt noch diese Erscheinung für die Folge eines bestimmten Grades der magnetischen Coercitiv-Kraft, und ich denke, daſs man auch dem Stahle eine solche Härte geben kann, daſs er ebenso sich verhält. Ein durch zwei Spaltungs-Flächen (senkrecht gegen die optische Axe) begränztes dünnes Plättchen aus demselben Krystalle stellte sich, an einem Coconfaden aufgehängt, sehr stark in den magnetischen Meridian, und noch jetzt, nach vier Wochen, macht es sehr rasche Oscillationen um die Gleichgewichts-Lage, wenn ein nicht magnetischer Schlüssel auch nur auf vier Zoll genähert wird. Hierbei begreift man nicht, wie dieses Mineral, mit so vielen andern, für nicht magnetisch gehalten werden konnte.

Digitized by Google

Zu Anfang dieses Monats ist es mir endlich gelungen, eine Erklärung der von mir an Krystallen beobachteten magnetischen Erscheinungen zu geben und diese Erklärung sowohl durch directe Versuche als durch mathematische Entwicklungen zu unterstützen. Das Paradoxe zum Beispiel, daſs der Turmalin, zwischen den beiden Polen aufgehängt, der Masse nach angezogen wird und doch vor den Polen flieht, läſst sich einfach auf die Gesetze der gewöhnlichen magnetischen Anziehung zurückführen. Ebenso flieht nämlich ein Eisenstäbchen vor den Polen, wenn es an dem Ende eines Stabes von Messing oder von irgend einer andern, magnetisch ziemlich indifferenten Materie, in seiner Mitte quer befestigt und der Stab so an einem Faden aufgehängt wird, daſs er um seine Mitte sich horizontal drehen kann.

Ich nehme eine Induction diamagnetischer Ströme an, wie es eine Induction magnetischer Ströme giebt und zeige durch neue Versuche, daſs ein Wismuthstab in einer Spirale, durch welche ein Strom geht, eine diamagnetische, der magnetischen entgegengesetzte, Polarität erhält. Alle von mir beobachteten Erscheinungen erklären sich alsdann dadurch, daſs in einem Krystalle, das heiſst in seinen Molecülen, einerseits magnetische, andrerseits diamagnetische, Polarität — je nach der magnetischen oder diamagnetischen Beschaffenheit der Masse — nach verschiedenen Richtungen mit verschiedener Leichtigkeit, die mit der verschiedenen Elasticität des Aethers zusammenhängt, durch Induction sich entwickelt: in analoger Weise wie zum Beispiel ein Stäbchen weichen Eisens durch Induction leichter zum Longitudinal- als zum Transversal-Magnet wird. Es versteht sich von selbst, daſs wir die letzte Auffassungsweise auch auf Ampère'sche Molecular Ströme, magnetische und diamagnetische, die in gewissen Ebenen leichter als in andern entstehen und festgehalten werden, zurückführen können.

Wenn Sie den vorstehenden Andeutungen eine Stelle in Ihren Annalen gönnen wollen, so brauche ich mit der Bekanntmachung der mannigfaltigen Resultate, die ich seit meinem Briefe an Herrn Faraday über das magnetische

Digitized by Google

Verhalten derjenigen Krystalle, die ich mir verschaffen konnte, erlangt habe und die ich gerne noch vervielfältigen möchte, weniger zu eilen und behalte auch die wünschenswerthe Muſse, das schon vorliegende verschiedenartige Material zur Begründung meiner theoretischen Auffassungsweise zu redigiren. —

XIII. *Ueber die Calina oder den Höhenrauch in Spanien.*

(Entnommen aus dem Werke: Zwei Jahre in Spanien und Portugal, von Moritz Willkomm, Bd. III, S. 110.)

Ich sehe mich hier zu einigen Bemerkungen veranlaſst, um den Ausdruck „Höhenrauch" zu entschuldigen, mit dem ich das spanische Wort „Calina" übersetzt habe [1]). Jener eigenthümliche Dunst nämlich, welchen der Spanier auf diese Weise benennt, hat, glaube ich, gar nichts mit dem Phänomen gemein, was man bei uns Höhenrauch heiſst. Letzterer soll bekanntlich von den Moorbränden des Nordens herrühren; wenigstens ist es bei einzelnen Höhenrauchen mit Evidenz nachgewiesen worden. Ob der deutsche Höhenrauch stets ein Resultat des Verbrennens der Haiden und Moorgegenden in Ostfriesland, Oldenburg, den Ostseeländern, Ruſsland, Scandinavien, Island u. s. w. sey, lasse ich dahingestellt seyn; die südspanische Calina aber wird sicherlich nicht durch dergleichen Brände bewirkt, und dieſs aus folgenden Gründen: Der deutsche Höhenrauch ist bekanntlich ein vereinzeltes Phänomen. Er erscheint plötzlich, dauert höchstens ein Paar Tage, und verschwindet dann eben so schnell. Er riecht ferner brandig oder besitzt wenigstens irgend einen specifischen Geruch und hüllt auch sehr nahe gelegene Gegenstände in einen blauen Dunst. Ganz anders verhält es sich mit der Calina. Diese ist ein permanenter Nebel, welcher alljährlich den ganzen Sommer hindurch ununterbrochen um den Horizont lagert und den Himmel trübt. Ich habe dieses eigenthümliche Phänomen beide Jahre hindurch beobachtet, und jedes Mal denselben Verlauf wahrgenommen. Die Calina fängt sich Mitte oder Ende des Juni an zu zeigen. Um diese Zeit bildet sie einen schmalen Nebelstreifen von bläulichgrauer Farbe rings um den Horizont. Dieser Nebelring wächst genau in der-

1) *Calina*, wörtlich: *Nebel.*

Digitized by Google

selben Proportion, als die Hitze steigt, bis er zuletzt von Mitte des August an, wo die Wärme den höchsten Grad erreicht hat, ungefähr ein Viertel des Himmelsgewölbes bedeckt. Um diese Zeit hat dieser Nebel am Horizont eine braunröthliche Farbe. Weiter hinauf geht diese ins Gelbliche über und von seinem Saume aus breitet sich ein durchsichtiger Dunst, wie ein zarter Gazeschleier, über das ganze Himmelsgewölbe aus, welcher das Blau des Himmels trübt und diesem ein bleifarbenes Ansehn verleiht. Hat die Calina diesen Grad erreicht, so verhüllt sie alle Horizonte gänzlich und trübt die Aussicht bis auf eine Entfernung von 3—4 Stunden. Alle näher gelegenen Gegenstände dagegen sind scharf beleuchtet. Dabei habe ich nie die leiseste Spur eines Geruches wahrgenommen, auch ist dieſs ganz unmöglich, weil man nie in diesen Nebel hineinkommt. Denn je mehr man sich einem so umflorten Gegenstande nähert, desto heller und deutlicher wird er, bis er endlich in einer Entfernung von ein Paar Stunden ganz hell daliegt, und keine Spur mehr von dem Nebel zu sehen ist. Von Ende des August an nimmt die Calina mit der sich verringernden Hitze allmälig ab, bis sie bei den ersten, Ende des Septembers oder Anfang Octobers eintretenden, Aeqinoctialstürmen gänzlich verschwindet. Desgleichen verringert sie sich bisweilen plötzlich, wenn einmal ein Gewitter kommt und die Atmosphäre abkühlt, was im Allgemeinen im hohen Sommer sehr selten zu geschehen pflegt. Geschieht es aber, und ich habe dieſs selbst einige Male erlebt, so zeigt sich die Calina am folgenden Morgen bedeutend zusammengeschrumpft und der Himmel reiner und blauer. Binnen wenigen Tagen erreicht jedoch dieser Nebel wieder seine vorige Ausdehnung. — Ich habe die Calina namentlich in den heiſsen Ebenen des Guadalquivir, der Mancha, und in der Provinz von Almeria beobachtet, weniger in den Gebirgen. Diese wenigen Bemerkungen werden, hoffe ich, genügen, um zu beweisen, daſs der spanische Höhenrauch, oder wie man jenen Nebel nennen will, nimmermehr von Moorbränden herrühren könne. Vielleicht ist er ein Erzeugniſs der Hitze, worauf sein regelmäſsiges progressives Wachsen und Abnehmen, seine Permanenz und seine plötzliche Verminderung nach Gewittern, hindeuten. Dafür hält ihn auch der gemeine Mann, und nennt ihn deshalb: „*Calina*“.

Gedruckt bei A. W. Schade in Berlin, Grünstr. 18.

Digitized by Google

1849. ANNALEN No. 12
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND LXXVIII.

VII. *Ueber den Mechanismus der elektrischen Entladung; von Peter Rieſs.*

In dem Zustande des Leiters, der einen elektrisirten Körper entladet, treten Aenderungen sehr verschiedener Art ein, die aufzusuchen und deren Gesetze festzustellen, eine der fruchtbarsten Aufgaben der Physik genannt werden darf. Die Wirkungen der Entladung auf den entladenden Leiter erregen das höchste Interesse, indem sie durch denselben Apparat Erfolge darbieten, die sonst nur durch die heterogensten Mittel erreicht werden können, sie legen die Aufforderung nahe, den Mechanismus der Entladung selbst zu betrachten und damit das Band zu suchen zwischen den vereinzelt stehenden Wirkungen, den Leitfaden zu neuen experimentellen Untersuchungen. In der That hat, bewuſst oder unbewuſst, Jeder diese Aufforderung anerkannt, der sich mit der Elektricität beschäftigt hat, aber die Vorstellungen über den Vorgang bei der Entladung sind nur stückweise vorgetragen, unter experimentellen Ergebnissen, unter mathematischen Erörterungen versteckt, oft gar nur in dem Erstaunen merklich geworden, das der Beobachter über eine neue elektrische Wirkung äuſsert. Ich will die Vorstellungen, die sich mir bei meinen elektrischen Arbeiten über den Vorgang der Entladung ergeben haben, hier im Zusammenhange geben und dabei die Versuche nennen, von welchen ich ausgegangen bin. Da sichere messende Versuche über die elektrischen Wirkungen nur an der Batterie angestellt worden sind, so bleibt die Betrachtung auf die Entladung der Batterie beschränkt.

Durch den Act der Entladung wird die Batterie unelektrisch, der angelegte Schlieſsungsbogen elektrisch gemacht; beide Vorgänge sind es, die hier getrennt ihrem nähern Verlaufe nach untersucht werden sollen.

Digitized by Google

Zustand der Batterie während der Entladung.

Der Zustand der Batterie nach der Ladung und Entladung ist leicht mit den elektrischen Meſswerkzeugen, hingegen während der Entladung auf keine Weise direct zu ermitteln. Ich schlieſse auf diesen Zustand aus der Schlagweite, das heiſst aus der gröſsten Entfernung, in welche das Ende des Schlieſsungsbogens dem Innern der Batterie oder einem Fortsatze desselben gebracht werden kann, um die Entladung zu veranlassen. Die Versuche haben gezeigt [1]), daſs die Schlagweite nicht von der Elektricitätsmenge q der Batterie abhängt, sondern von $\frac{q}{s}$ ihrer mittleren Dichtigkeit. Diese Dichtigkeit hat aber ein constantes Verhältniſs zu der Dichtigkeit des Fortsatzes der Batterie, da dieser gegen die Belegung der Batterie stets sehr klein ist. In der Formel für die Schlagweite $d = b\frac{q}{s}$ ist aber b nur so lange constant, als Gröſse und Form des Fortsatzes, an dem die Entladung eintritt, unverändert bleiben. Läſst man das Innere der Batterie in eine Kugel endigen oder in eine Scheibe von gleicher Oberfläche, so ist in dem letzten Falle die Schlagweite gröſser als in dem ersten. Messungen in der Torsionswaage haben ferner ergeben [2]), daſs die Dichtigkeit an einem Punkte einer Scheibe proportional der Schlagweite ist, in welcher die Scheibe gegen einen neutralen Körper hin entladen wird. Daraus folgt, daſs die Schlagweite der Batterie allein abhängig ist von der elektrischen Dichtigkeit der Stelle am Fortsatze der Batterie, an welcher die Entladung eintritt. Es ist keinem Zweifel unterworfen, daſs wenn man den Fortsatz vom Innern einer Batterie fortgerückt denkt, so daſs die elektrische Anordnung auf ihm ungeändert fortbesteht, dieser Fortsatz in derselben Schlagweite entladen werden würde, mit welcher die ganze Batterie entladen wird. Aus diesen Erfahrungen ist zu folgern, daſs die Entladung ausgeführt wird durch wiederholte Ladung eines einfachen Leiters an der Batterie, also im Wesentlichen ebenso von Statten geht, wie mit Hülfe von

1) Pogg. Ann. 40. 332.

2) Annalen Bd. 73. S. 382. u. 390.

Digitized by Google

Franklins Spinne. Jede einzelne Entladung des Leiters ist von einem Funken begleitet, deſsen nur augenblickliche Dauer nachweisbar ist. Ob die Ladung des Leiters eine merkliche Dauer hat, kann unentschieden bleiben, da aus Versuchen hervorgeht, daſs die Zeit, in welcher die Batterie ihre Elektricität verliert, durch die Fortschreitung der Entladung im Schlieſsungsbogen bestimmt wird. Es ist daher jede einzelne, von einem Funken begleitete, Entladung des Leiters (Fortsatzes der Batterie) von der nächsten Entladung durch einen Zeitraum getrennt, in welchem die Elektricitätsmenge der Batterie unverändert bleibt. Trägt man die Elektricitätsmengen der Batterie auf eine die Entladungszeit vorstellende Abscissenlinie, so wird eine stufenförmige Linie gezeichnet, in welcher die mit der Abscissenlinie parallelen Theile die Zwischenzeiten zwischen den einzelnen Funken darstellen. Was also bei der Entladung als ein einziger längere Zeit andauernder Funken erscheint, ist eine Reihe vieler momentaner Funken, und die Entladung besteht aus einer Menge einzelner *Partialentladungen.*

Die Vorstellung von Partialentladungen, die durch alle Wirkungen der Entladung auf das kräftigste unterstützt wird, stöſst auf eine Schwierigkeit, die sich indeſs sogleich beseitigen läſst. Die einzelnen auf einander folgenden Funken der Partialentladungen gehen bei derselben Entfernung des Fortsatzes der Batterie von dem Ende des Schlieſsungsbogens über (wir wollen in dem Folgenden Fortsatz und Ende kugelförmig annehmen). Nun wird die mit der Batterie verbundene Kugel nach jeder Partialentladung offenbar eine geringere Elektricitätsmenge von der Batterie erhalten, als sie vorher besaſs, und es scheint also eine fortwährende Näherung der Batteriekugel an die des Schlieſsungsbogens nöthig, um nach dem Gesetze der Schlagweite die wiederholten Entladungen zu gestatten. In der That würde dieſs geboten seyn, wenn die Luft zwischen den Kugeln unverändert geblieben wäre. Diese Luft hat nach jeder Entladung eine bedeutende Aenderung erlitten, sie ist auseinandergerissen, verdünnt und mit leitenden von den Kugeln losgerissenen

28 *

Digitized by Google

Theilchen erfüllt worden. In solcher Luft hat dieselbe Elektricitätsmenge auf der Kugel eine gröſsere Schlagweite, als zuvor, dieselbe Schlagweite wird daher für eine geringere Menge gelten. Dieſs geht nicht nur aus den Versuchen über die Schlagweite in verdünnter Luft hervor, sondern ist auch direct von Faraday [1]) nachgewiesen worden. Jeder Funke bei den Partialentladungen vermittelt den Durchbruch des zunächst folgenden, so lange als die vorhandene Elektricitätsmenge hinreicht, bei dem bestehenden Zustande des Luftraumes überzugehen. Ist diese Gränze überschritten, so hört die Entladung auf, es tritt gewöhnliche Luft in den Zwischenraum der Kugeln und diese müssen nun einander um ein groſses Stück genähert werden, um die Entladung der noch in der Batterie zurückgebliebenen Elektricität (des Rückstandes) zu gestatten.

Bei jeder Partialentladung verlieren beide Belegungen der Batterie einen Theil ihrer Elektricität. Der Ladungszustand besteht in dem bestimmten Verhältnisse 1 zu m das die Elektricitätsmengen der innern und äuſsern Belegung der Batterie besitzen. Ist die Menge der innern Belegung von 1 auf $1-p$ gesunken, so muſs zur Bewahrung dieses Verhältnisses die Menge der äuſsern Belegung von $-m$ auf $-m(1-p)$ sinken, es muſs von ihr also die Menge $-mp$ fortgehen. Jede Partialentladung bewirkt also die Fortschaffung der beiden Elektricitätsportionen p und $-mp$ aus der Batterie, nach deren Vereinigung im Schlieſsungsbogen die Menge $p(1-m)$ übrig bleibt, die nothwendig positiv, also mit der Elektricität der innern Belegung gleichartig ist. Jede Partialentladung und ebenso ihre Summe, die Gesammtentladung, hat die Folge, daſs der Schlieſsungsbogen mit der Elektricitätsart elektrisirt zurückbleibt, die sich im Innern der Batterie befand. Ist der Schlieſsungsbogen nicht isolirt, so verschwindet diese Elektricität zwar gleich wieder, aber erst nachdem sie ihre Anwesenheit durch eine merkwürdige Erscheinung, die Seitenentladung, bekundet hat. Jede Partialentladung ist von einer Partialseitenentladung

1) *Experiment. research. al.* 1417.

Digitized by Google

begleitet, welche die naturgemäſse Erklärung der Schlagweiten im verzweigten Schlieſsungsbogen liefert [1]).

Zahl der Partialentladungen. Die Zahl der einzelnen Entladungen während einer Gesammtentladung hängt davon ab, wie oft der mit der Batterie verbundene Leiter unelektrisch geworden ist. Die Entladung dieses Leiters tritt bei einer bestimmten elektrischen Dichtigkeit ein, also nachdem der Leiter eine bestimmte Elektricitätsmenge von der Batterie erhalten hat. Aendert man die Elektricitätsmenge in der Batterie, indem man ihre Dichtigkeit ungeändert läſst, so bleibt die Schlagweite ungeändert, der Leiter erhält also eine Elektricitätsmenge, die von der der Batterie in weiter Gränze unabhängig bleibt. Der Rückstand von Elektricität hingegen, der in der Batterie nach der Entladung zurückbleibt, macht stets denselben Theil der Gesammtmenge aus, woraus folgt, daſs der Leiter in demselben Verhältnisse öfter entladen worden ist, als die Elektricitätsmenge der Batterie gröſser war, das heiſst daſs die Zahl der Partialentladungen in geradem Verhältnisse zu der Elektricitätsmenge der Batterie steht.

Schwieriger ist der Einfluſs der elektrischen Dichtigkeit in der Batterie auf die Zahl der Partialentladungen von vorn herein festzustellen. Da mit gröſserer Dichtigkeit die Schlagweite gröſser wird, also der mit der Batterie verbundene Leiter eine gröſsere Elektricitätsmenge erhalten muſs, um entladen zu werden, so folgt, daſs entweder die Zahl der Partialentladungen oder der Rückstand der Batterie mit vergröſserter Dichtigkeit abnehmen muſs. In den meisten Fällen scheint das Letztere zu geschehen, doch in so geringem Maaſse, daſs man bei den gewöhnlichen Batterieversuchen von der Veränderlichkeit des Rückstandes absehen kann. Es muſs ein Grund vorhanden seyn, die Elektricitätsmengen zu verringern, welche der Leiter zu den der ersten Partialentladung folgenden Entladungen erhält. Dieser Grund liegt wahrscheinlich in der Gröſse der Luftveränderung zwischen den entladenden Leitern, die mit der elektrischen Dich-

1) Annalen Bd. 76. 489.

tigkeit in der Batterie zunimmt. Wenn bei der Dichtigkeit 1 die Luft zwischen den Entladern so verändert wird, daſs die Elektricitätsmengen, welche der mit der Batterie verbundene Leiter bei zwei bestimmten aufeinander folgenden Partialentladungen besitzt, sich wie 1 zu $\frac{1}{n}$ verhalten, so ist dieſs Verhältniſs bei der Dichtigkeit 2 wahrscheinlich ein gröſseres. Dann wird es geschehen, daſs bei anfänglicher gröſserer Dichtigkeit der Elektricität in der Batterie, dieselbe Zahl von Partialentladungen ausgeführt wird wie früher und dennoch der Rückstand nur wenig kleiner ausfällt.

Der Einfluſs des Schlieſsungsbogens auf die Zahl der Partialentladungen ergiebt sich so. Nachdem die Luft zwischen den Entladern durch eine Partialentladung verändert worden, kehrt sie allmälig in ihren natürlichen Zustand zurück, und jede Partialentladung wird die Luft desto entfernter von diesem Zustande finden, je schneller sie der vorhergehenden Entladung gefolgt ist. Jede Partialentladung ist schwächer als die vorangehende, vermag den Luftraum weniger zu ändern, als diese; nach einer gewissen Zahl von Entladungen tritt ein Zustand der Luft ein, bei welchem die noch auf dem Leiter vorhandene Dichtigkeit nicht hinreicht, die Luft zu durchbrechen, so daſs die Entladungen aufhören. Bei einer gröſsern Zwischenzeit zwischen den einzelnen Entladungen muſs die Luft nach einer bestimmten Anzahl von Partialentladungen denselben Zustand besitzen, den sie bei kleinerer Zwischenzeit erst nach einer gröſsern Anzahl besitzt und daher die Gesammtentladung je nach der Zwischenzeit mit einer verschiedenen Anzahl von Partialentladungen geschlossen werden. Diese Zwischenzeit aber hängt bei gleicher Dichtigkeit der Elektricität in der Batterie von der Beschaffenheit des Schlieſsungsbogens ab, die in dem Verzögerungswerthe ihren Ausdruck findet. Es ist darnach gewiſs, daſs die Zahl der Partialentladungen sich mit dem Verzögerungswerthe des Schlieſsungsbogens im entgegengesetzten Sinne ändert. Der Versuch hat indeſs gezeigt, daſs dieſs erst dann geschieht, wenn

die Zeit zwischen den Partialentladungen über einen bestimmten Werth hinaus verlängert worden ist. Es ist kein Unterschied in dem Rückstande der Batterie bemerkt worden, als vier Linien oder 5017 Fuſs desselben Drahtes in den Schlieſsungsbogen eingeschaltet waren, obgleich dadurch die Zeit zwischen den Partialentladungen im Verhältnisse 1 zu 180612 verlängert wurde. Erst bei Einschaltung einer Wassersäule, welche die Zwischenzeit auf einen bedeutend höhern Werth brachte, fand sich der Rückstand fast doppelt so groſs, als früher, woraus zu schlieſsen ist, daſs die Zahl der Partialentladungen abgenommen hatte. — Fassen wir die Bestimmungen über die Zahl der Partialentladungen zusammen: diese Zahl ist gewöhnlich nur von der Elektricitätsmenge der Batterie, in extremen Fällen auch von der elektrischen Dichtigkeit und der Beschaffenheit des Schlieſsungsbogens abhängig, dann aber stets in der Art, daſs mit abnehmender Dichtigkeit und zunehmendem Verzögerungswerthe die Zahl der Partialentladungen *vermindert* wird.

Es ist bisher vorausgesetzt, daſs die Batterie durch zwei feststehende Kugeln entladen wird; bewirkt man die Entladung durch Annäherung der beiden Kugeln bis zur Berührung, so wiederholt sich die bisher beschriebene Entladung in verschiedenen Entfernungen, wie ich dieſs an einem andern Orte [1]) angegeben habe. Wird sogleich nach der Entladung das Ende des Schlieſsungsbogens von dem Innern der Batterie entfernt, so nimmt diese eine schwache Ladung an, die vorzugsweise unter dem Namen *Residuum* begriffen wird. Diese Ladung rührt davon her, daſs ein Theil der angesammelten Elektricität in das Glas der Batterieflaschen bis zu einiger Tiefe eindringt, und erst nach der Entladung in die Belegungen zurücktritt. Die Stärke des Residuum ist daher von der Natur des Glases abhängig, aus dem die Flaschen gefertigt sind; da das Eindringen und Zurücktreten der Elektricität Zeit bedarf, so findet man das Residuum am stärksten, wenn die Batterie eine längere

1) Annalen 53. 12.

Digitized by Google

Zeit geladen und entladen gestanden hat. Dieser Rückstand von Elektricität ist der Batterie nicht wesentlich, da er nur durch den starren Zwischenkörper zwischen den Belegungen hervorgerufen wird und fortfällt, wenn man Luft an die Stelle des Glases setzt. Ein wesentliches Residuum entspringt aber aus der Natur der Entladung selbst. Die Entladung geschieht mit zwei ungleichen Elektricitätsmengen, mit der Menge $+1$ die von dem Innern, und $-m$ die von der Auſsenseite der Batterie fortgeht. Die Summe dieser Mengen $1-m$ vertheilt sich nach den Gesetzen der ruhenden Elektricität auf den metallischen Theilen der Batterie und auf dem Schlieſsungsbogen, so daſs auch die innere Belegung einen Theil davon erhält. Dieser Theil bringt, wenn nach der Entladung die innere Belegung isolirt worden, eine Ladung der Batterie zu wege, vermehrt also das unwesentliche Residuum. Je gröſser aber die Oberfläche der äuſseren Belegung und des Schlieſsungsbogens ist, desto geringer ist jener, der inneren Belegung zukommende, Theil von Elektricität und man macht ihn daher unmerklich, wenn während der Entladung die äuſsere Belegung eine vollkommene Ableitung zur Erde erhalten hat.

Zustand des Schlieſsungsbogens während der Entladung.

Die continuirliche Entladung.

Während die Batterie durch die einzelnen Partialentladungen allmälig ihre Elektricität verliert, findet in dem Schlieſsungsbogen ein sehr zusammengesetzter Vorgang statt. Vor jeder Partialentladung ist der Schlieſsungsbogen unelektrisch, sein der Batterie nächstes Ende wird durch die Entladung plötzlich elektrisch und die Elektricität dieses Endes muſs den ganzen Bogen durchlaufen, bevor eine neue Entladung eintreten kann. Die Fortpflanzung der Elektricität läſst sich so vorstellen. Es seyen auf der Oberfläche des Schlieſsungsbogens eine Anzahl sich berührender Punkte in der kürzesten Linie gelegen, die von einer Belegung der Batterie zur andern gezogen werden kann. Ist der der in-

nern Belegung nächste Punkt durch die Entladung elektrisch geworden, so nimmt der folgende Punkt die Elektricität auf; die elektrische Dichtigkeit des ersten Punktes sinkt, die des zweiten steigt und zwar so lange bis der zweite Punkt die anfängliche Dichtigkeit des ersten erlangt hat, wonach dasselbe Spiel sich zwischen dem zweiten und dritten Punkte und so fort wiederholt. Ein eigenthümlicher elektrischer Zustand, in einer Zunahme und folgenden Abnahme der elektrischen Dichtigkeit bestehend, wird jeden Punkt jener Linie ergreifen; die Zeit, in welcher eine bestimmte Phase dieses Zustands von einem Punkte zu dem in der Längeneinheit von ihm entfernten Punkte übergegangen ist, bestimmt die *Fortpflanzungsgeschwindigkeit* der Entladung. Dasselbe was für jeden Punkt der Oberfläche des Schlieſsungsbogens, gilt auch für den durch ihn und normal gegen die oben angegebene Linie gelegten Querschnitt des Bogens. Alle Punkte, die zu einem Querschnitt gehören, werden gleichzeitig elektrisch und unelektrisch, und die Fortpflanzung der Partialentladung geschieht in der Masse des Schlieſsungsbogens, indem der bezeichnete elektrische Zustand von einem Querschnitte zu dem in der Richtung der Entladung nächst folgenden übergeht. Es ist für diese Betrachtung gleichgültig, ob die Entladung nur (wie hier der Einfachheit wegen angenommen ist) von der innern zur äuſseren Belegung oder zugleich in entgegengesetzter Richtung fortschreitet. Unter jeder von beiden Voraussetzungen ist es klar, daſs die Zeit, in welcher der Schlieſsungsbogen nach dem Eintritte einer Partialentladung wieder unelektrisch geworden ist, eine Zeit, die unter *Dauer der Partialentladung* verstanden werden soll, von der *Länge* des Bogens abhängt und von der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Entladung. Diese Geschwindigkeit ist der Dichtigkeit der Elektricität in der Batterie proportional und ist mit der *Materie* des Schlieſsungsbogens veränderlich. Aber die Dauer der Partialentladung hängt ferner von der *Dicke* des Schlieſsungsbogens ab; dieſs läſst sich folgendermaſsen deutlich machen. Ist der cylindrisch angenommene Schlieſsungsbo-

Digitized by Google

gen überall von gleicher Dicke, so können wir ihn als aus lauter gleichen Scheiben bestehend denken. Diese Scheiben werden von der Entladung so ergriffen, daſs wenn eine Scheibe die elektrische Dichtigkeit der in der Richtung der Entladung vorangehenden erreicht hat, diese selbst unelektrisch geworden ist. Die Dauer der Partialentladung wird also hier durch die Zeit bestimmt, in welcher eine gegebene Anzahl von gleichen Scheiben einmal elektrisch gemacht wird. Nun sey ein Stück des Schlieſsungsbogens von geringerem Durchmesser als der übrige Theil, bestehe also aus kleineren Scheiben. In einem Zeitmomente der Entladung wird die letzte groſse Scheibe elektrisch seyn, die von der sie berührenden kleinen Scheibe entladen wird. Hat die kleine Scheibe die anfängliche Dichtigkeit der groſsen erlangt, so geht nach der obigen Bemerkung die Entladung in der Reihe der kleinen Scheiben weiter und zwar mit derselben Geschwindigkeit, die sie in der Reihe der groſsen Scheiben besaſs. Aber hiermit kann die Dichtigkeit der groſsen Scheibe nicht auf Null gekommen seyn, da die kleine Scheibe zu gleicher Dichtigkeit eine geringere Elektricitätsmenge bedarf als die groſse, es wird daher eine zweite Ladung der kleinen Scheibe eintreten, die mit geringerer Dichtigkeit und daher mit geringerer Fortpflanzungsgeschwindigkeit vollendet ist und so fort, bis die groſse Scheibe alle Elektricität verloren hat. Es werden also hier, obgleich die Zahl der Scheiben dieselbe ist, wie bei dem überall gleich dicken Drath, diese Scheiben öfter elektrisch werden müssen, um die ganze vorhandene Elektricitätsmenge zu erschöpfen. Der Einfluſs des dünnern Schlieſsungsdraths ist daher derselbe wie der eines längeren auf die Dauer der Partialentladung, die in beiden Fällen vergröſsert wird.

Nach dem Vorhergehenden läſst sich bestimmen, daſs die Dauer der einzelnen Partialentladungen zunehmen wird mit folgenden Gröſsen: mit dem umgekehrten Werthe der Dichtigkeit der Elektricität in der Batterie, mit der Länge des Schlieſsungsbogens, mit der Verzögerungskraft der Materie des Bogens, mit dem umgekehrten Werthe seines Quer-

Digitized by Google

schnittes. Dieselben Bestimmungen können aus dem Ausdrucke abgeleitet werden, den ich für die Entladungszeit der Batterie nach meinen Wärmeversuchen aufgestellt habe. Es ist nämlich diese Zeit gesetzt worden $z = (1 + bV)\frac{q}{y}$ wo q die Elektricitätsmenge in der Batterie bedeutet, y deren Dichtigkeit und $V = \frac{lx}{r^2}$, worin l, x, r Länge, Verzögerungskraft, Halbmesser des Schlieſsungsbogens bezeichnen. Die ganze Entladungszeit ist als das Product der Dauer einer Partialentladung in die Anzahl der ausgeführten Entladungen anzusehen. Diese Anzahl ist nach der obigen Ausführung in weiten Gränzen der Veränderung von V und y, die bei den Wärmeversuchen nie erreicht werden, proportional der Elektricitätsmenge q und die Dauer einer Partialentladung ist demnach $\frac{1 + bV}{y}$, welcher Ausdruck die obigen Angaben enthält. Begreiflich ist hiermit eine mittlere Dauer gemeint, da in der That die Entladungen wegen fortdauernd abnehmender Dichtigkeit der Elektricität in der Batterie mit zunehmender Dauer einander folgen müssen.

Dicke und Stoff des Schlieſsungsbogens bestimmen die Zeit, während welcher jeder Querschnitt des Bogens elektrisch bleibt. Diese Zeit ist um so gröſser, je dünner der Bogen ist und aus je schlechter leitendem Stoffe er besteht, indeſs seine Länge darauf ohne Einfluſs bleibt. Die Dauer einer Partialentladung und dadurch die ganze Entladungszeit kann demnach in zwiefacher Weise durch den Schlieſsungsbogen verlängert werden, einmal indem eine gröſsere Anzahl von Querschnitten elektrisch gemacht, das andere Mal, indem dieselbe Zahl eine längere Zeit hindurch elektrisch erhalten wird. Man kann leicht durch Wahl des Stoffes und der Dimensionen des Schlieſsungsbogens die Dauer der Partialentladung ungeändert lassen und dabei die Zeit beträchtlich ändern, während welcher jeder Querschnitt elektrisch bleibt. Dieſs wird der Fall seyn wenn man den Verzögerungswerth $\frac{lx}{r^2}$ constant setzt und l, x, r

Digitized by Google

ändert. Für die meisten Wirkungen der Entladung, die nur von der Entladungsdauer abhängen, ist diese Aenderung völlig gleichgültig. Sie ist bisher nur bei der Magnetisirung von Stahlnadeln durch den Schlieſsungsbogen merklich geworden, indem man ganz verschiedene Magnetisirungsgruppen gefunden hat, je nach der Dicke und dem Stoffe gleichwerthiger Schlieſsungsdrähte [1]).

Die Entladungszeit der Batterie wird durch den Inhalt des Querschnittes des Schlieſsungsbogens bestimmt, ohne daſs seine Peripherie in Anschlag käme. Die Wirkungen der Entladung hängen bei einem Schlieſsungsbogen von bestimmter Länge von der Masse und nicht von der Oberfläche ab. Man kann sich hiervon überzeugen, wenn man von zwei gleichen Drähten den einen rund läſst, den andern platt walzen läſst. Setzt man jeden dieser Drähte in einzelnen Versuchen zu einem Drahte hinzu, in dem die durch die Entladung entwickelte Wärme beobachtet wird, so findet man keinen Unterschied der Wärme bei Anwendung des runden oder plattten Drahtes, obgleich letzterer eine gröſsere Oberfläche als der erste besitzt. Dieſs kann einen Augenblick auffallen, da nach der obigen Erklärung die Wirksamkeit eines zugesetzten Drahtes darin besteht, den durch die Entladung elektrisirten übrigen Theil des Schlieſsungsbogens unelektrisch zu machen, und es bekannt ist, daſs wenn ein Leiter durch Mittheilung an einen andern Elektricität verliert, dieser Verlust von der Gröſse der Oberfläche des zugesetzten Leiters abhängt, nicht von seiner Masse. Es findet indeſs der wesentliche Unterschied zwischen beiden Versuchen statt, daſs in dem zuletzt erwähnten Falle die Elektricität des ersten Leiters dadurch vermindert wird, daſs ein Theil davon auf dem zugesetzten Leiter zu einer festen Anordnung kommt, in dem Falle der Entladung aber durch Zerstörung dieser Elektricität, die sich mit der entgegengesetzten Art verbindet. Wo Elektricität zu einer, wenn auch noch so kurze Zeit andauernden festen Anordnung kommt, bestimmt Form und Ober-

1) Annalen Bd. 9. S. 459. Bd. 69. S. 348.

Digitized by Google

fläche des zugesetzten Leiters die Menge der aufgenommenen Elektricität. Dieser Fall kommt nebenbei auch bei der Entladung der Batterie vor. Es ist oben gezeigt worden, daſs nicht die ganze im Innern der Batterie befindliche Elektricitätsmenge im Schlieſsungsbogen ausgeglichen wird und ein kleiner Theil davon übrig bleibt. Dieser Rest ordnet sich auf der Oberfläche des Bogens an und bringt die Erscheinung der Seitenentladung hervor, auf welche Form und Oberfläche des Schlieſsungsbogens von Einfluſs sind [1]).

Der bisher beschriebene muthmaſsliche Vorgang bei der Entladung ist mit der Bezeichnung *continuirliche Entladung* belegt worden und wird als der normale betrachtet. Die Wirkungen dieser Art der Entladung sind: die Erwärmung, der Magnetismus, die elektrodynamische Bewegung, die Elektrolyse und ein Theil der physiologischen Erscheinungen. Es finden aber noch andere Wirkungen der Entladung im Schlieſsungsbogen statt, namentlich die mechanischen und die mit Lichtentwickelung verbundenen, welche unzweifelhaft auf die nun folgende, von der vorigen gänzlich verschiedene Entladungsweise deuten.

Die discontinuirliche Entladung.

Bei der continuirlichen Entladung in einem homogenen Schlieſsungsdrahte schreitet ein bestimmter elektrischer Zustand von einem Querschnitte zu dem unmittelbar angränzenden gleichmäſsig fort, so daſs in gleichen Zeiten gleichviel Querschnitte des Drahtes elektrisch werden. Man denke sich dieſs gleichmäſsige Fortschreiten an einem Querschnitte durch irgend eine Ursache gehemmt und diesen Querschnitt zu einer höhern elektrischen Dichtigkeit gebracht, als er sonst erreicht haben würde, so wird ein von ihm entfernter Querschnitt durch Influenz elektrisch und es findet dann in einem Momente eine Ausgleichung der Elektricitäten beider Querschnitte statt. Das ganze zwischen den beiden

1) Annalen Bd. 76. S. 481.

Digitized by Google

Querschnitten liegende Stück des homogenen Drahtes wird in einem Augenblicke von der Entladung ergriffen und durchbrochen, gerade so, als ob dieſs Stück aus einem andern schlechter leitenden Stoffe bestände. Hierdurch ist die Entladung im ganzen Schlieſsungsbogen wesentlich verändert worden. So lange die Dichtigkeit jenes ersten Querschnittes zunimmt, stockt die Entladung in der Richtung nach dem zweiten Querschnitte, und schreitet erst nach dem Durchbruche der hemmenden Schichten weiter fort. Es werden also nicht mehr in gleichen Zeiten gleiche Strecken des Schlieſsungsbogens elektrisch werden. Ferner waren bei der continuirlichen Entladung alle Punkte desselben Querschnittes in demselben elektrischen Zustande, die Fortpflanzung dieses Zustandes geschah also in der Normalen des Querschnittes (Axe des Drahtes). Der plötzliche Durchbruch der Elektricität kann ebensowohl normal als schief gegen den Querschnitt erfolgen. Diese stoſsweise erfolgende Entladung soll als *discontinuirliche* Entladung bezeichnet werden. Um sich eine klare Vorstellung der beiden Entladungsarten zu verschaffen, stapele man eine Anzahl blanker Metallscheiben zu einer Säule auf und presse sie durch eine Schraube zusammen. In den Schlieſsungsbogen einer, wenn auch stark geladenen Batterie eingeschaltet, wird diese Säule eine continuirliche Entladung durch sich hindurch gestatten, und diese sowohl in der Masse der einzelnen Scheiben als an den Berührungsflächen je zweier Scheiben statt finden. Hebt man aber durch Lösung der Schraube die innige Verbindung der Scheiben auf, oder sind die Scheibenflächen oxydirt, so geschieht die Entladung durch die Scheiben discontinuirlich, wie sich an deutlichen Merkmalen nachweisen läſst. Die Hemmung der Entladung, die hier durch einen vom Schlieſsungsbogen unterschiedenen Stoff (Luft, Oxyd) bewirkt wird, kann auch in einem durchaus homogenen Schieſsungsbogen eintreten.

Die Dauer jeder Partialentladung und dadurch die der Gesammtentladung wird durch Vertauschung der continuirlichen mit der discontinuirlichen Entladungsweise in zwie-

Digitized by Google

facher und zwar entgegengesetzter Art verändert. Der Querschnitt, an dem die Intermittenz der Entladung eintritt, bleibt länger elektrisch, als er bei der continuirlichen Entladung war und dadurch wird die Entladungszeit verlängert; in dem Stücke hingegen des Schlieſsungsbogens, das durchbrochen wird, schreitet die Entladung geschwinder als früher vor, was eine Verkürzung der Entladungszeit zur Folge hat. Eine fernere Verkürzung der Entladungszeit wird durch folgenden Umstand hervorgebracht. Bei der continuirlichen Entladung wird die Fortpflanzungsgeschwindigkeit durch die elektrische Dichtigkeit am Ende des Drahtes bestimmt, welche direct von der Dichtigkeit in der Batterie abhängt. Bei der discontinuirlichen Entladung wird die Dichtigkeit und damit die Geschwindigkeit an der Intermittenzstelle, also im Schlieſsungsbogen selbst, vermehrt. So bringt die Einschaltung einer Luftschicht in den Schlieſsungsbogen, die durch Platten begränzt wird, bis zu einer gewissen Dicke der Schicht eine Verkürzung der Entladungszeit zu wege, weil die Elektricität an den Rändern der Platten condensirt wird [1]). Je nach dem Ueberwiegen des einen oder andern der angeführten Umstände wird also, wenn statt der continuirlichen Entladung an einer Stelle des Schlieſsungsbogens die discontinuirliche eintritt, die Entladungszeit verkürzt oder verlängert werden. Wenn die betroffene Stelle starr ist, so hat man im Allgemeinen eine Verlängerung, wenn sie flüssig oder luftförmig ist, eine Verkürzung dieser Zeit zu erwarten.

Beide Arten der elektrischen Fortpflanzung, welche die continuirliche und discontinuirliche Entladung begründen, können in jedem, gleichartigen wie ungleichartigen Schlieſsungsbogen eintreten, wie auch dessen Stoff und Dimensionen beschaffen seyn mögen. Die Entladungsart wird durch die Dichtigkeit der Elektricität in der Batterie bestimmt, dergestalt daſs die Entladung in jedem gegebenen Bogen so lange continuirlich bleibt, als die Dichtigkeit noch nicht eine bestimmte Gröſse erreicht hat. In Betreff der Bezeich-

1) Annalen Bd. 43. S. 79.

Digitized by Google

nung ist hier jedoch Folgendes zu merken. In den sehr unvollkommenen Leitern (Isolatoren) findet die continuirliche Fortpflanzung der Elektricität so äuſserst langsam statt, daſs sie sich durch keine Aenderung im Schlieſsungsbogen merklich machen läſst und nur aus dem Zustande des elektrisirten Körpers geschlossen wird. In diesem Falle pflegt man das Wort Entladung zu vermeiden und eine andere Bezeichnung wie Elektricitätsverlust, Zerstreuung zu gebrauchen. In diesem Sinne wird gesagt, daſs in Glas, Schelllack, Luft u. s. w. die elektrische Entladung nur discontinuirlich stattfindet.

Die Wirkungen der discontinuirlichen Entladung im Schlieſsungsbogen sind aus den Versuchen zu entnehmen, in welchen diese Entladung künstlich herbeigeführt wurde [1]). Es sind Lichterscheinungen, Schmelzungen, Sprengungen und andere mechanische Wirkungen, die je nach dem Aggregatzustande des Schlieſsungsbogens sich modificiren. Die starren *guten Leiter*, wie die Metalle, werden durch die discontinuirliche Entladung erschüttert, es werden Theile von ihnen losgerissen, sie erhalten Einbiegungen, glühen, schmelzen und werden in Staub verwandelt. Diese Wirkungen werden bei einem gegebenen Drahte successiv durch Steigerung der Dichtigkeit der entladenen Elektricität hervorgebracht; bei Drähten von verschiedenem Verzögerungswerthe aber desto leichter, je gröſser dieser Werth ist. So erhält man z. B. die Verbiegung eines Drahtes durch eine desto schwächere Ladung, je dünner der Draht ist und je schlechter sein Metall leitet. Zugleich mit dem Eintritte der discontinuirlichen Entladung wird eine Zunahme des Verzögerungswerthes des betroffenen Drahtstückes bemerkt und diese Zunahme beobachtet gewisse, mit den Wirkungen zusammenhängende Perioden, innerhalb welcher der Verzögerungswerth sich nur wenig ändert. So wurde bei den Versuchen die erste bedeutende Zunahme jenes Werthes bei

1) Priestley's Geschichte der Elektric. deutsch S. 440. S. 483. Poggendorff's Annalen Ergänzungsband 1842 S. 309.

Digitized by Google

bei der sichtlichen Erschütterung des Drahtes bemerkt, eine andere bei dem Eintreten des Glühens und als der Draht schmolz nahm der Verzögerungswerth wieder ab [1]). Wenn die Continuität eines Drahtes nicht gelöst wird, wie bei der Verbiegung und dem Glühen, findet man bei Wiederholung eines Versuches für den Schlieſsungsdraht nahe denselben Verzögerungswerth, was, wie die Abhängigkeit des Glühens von der Dicke des Drahtes, beweist, daſs die Entladung alle Punkte eines Querschnittes gleichzeitig ergreift, also in der Axe des Drahtes fortschreitet. Bei den höhern Wirkungen ist dieſs nicht der Fall, indem dabei der Weg der Fortpflanzung schief gegen die Axe stehen kann, wie die Zerreiſsung der Drähte in der Richtung der Axe deutlich zeigt.

Die *starren unvollkommnen* Leiter (Halb-, Nichtleiter) werden durch die discontinuirliche Entladung zersprengt und durchbohrt, oft auch theilweise zerschmelzt, wie es bei den guten Leitern geschieht. Doch findet hier ein bemerkenswerther Unterschied statt. Bei den guten Leitern geht die discontinuirliche Entladung, wie die continuirliche, durch die Masse, ohne daſs die Oberfläche des Leiters einen Einfluſs ausübt. Die unvollkommenen Leiter hingegen leiten durch atmosphärischen Einfluſs an ihrer Oberfläche die Elektricität oft viel besser, als in ihrer Masse und die Entladungen finden theils an der Oberfläche, theils in der Masse selbst statt. Um eine Durchbohrung des unvollkommenen Leiters zu bewirken, muſs eine genügend starke Entladung allein durch die Masse geführt werden, und hierzu muſs die Dichtigkeit der Elektricität in der Batterie desto stärker seyn, je schlechter leitend die Masse des Leiters ist; weil die oberflächliche Leitung bei den verschiedenen Isolatoren nicht sehr verschieden ist. Man bedarf daher zur discontinuirlichen Entladung durch die Masse eines Isolators eine desto stärkere elektrische Dichtigkeit, je weniger gut sein Leitungsvermögen ist, während bei den guten Leitern, wie oben bemerkt wurde, das Entgegengesetzte

1) Annalen Bd. 65, S. 526.

Digitized by Google

stattfindet. Um ein Beispiel zu geben: ein Glimmerblatt wird erst durch Elektricität gröſserer Dichtigkeit durchbohrt, als eine gleich dicke Glastafel, von welchen ersteres in seiner Masse schlechter leitet als letztere, hingegen wird ein Platindraht durch eine kleinere Dichtigkeit zerstört als ein Kupferdraht, obgleich ersterer gleichfalls schlechter leitet als letzterer. Wo die Wirkung der Oberfläche fortfällt, wie bei den flüssigen unvollkommnen Leitern, findet auch bei diesen dasselbe Gesetz statt, das für die guten Leiter gilt: die schlechter leitende Flüssigkeit wird von dem Funken leichter durchbrochen, als die besser leitende. Daſs bei den festen Isolatoren übrigens auch die Festigkeit des Gefüges die elektrische Dichtigkeit bestimmt, die zu ihrer Durchbohrung verlangt wird, ist für sich klar. Der Verzögerungswerth der Isolatoren ist nur bei ihrer Zerstörung merklich, da er vor derselben zu groſs ist um durch eine Wirkung im Schlieſsungsbogen bestimmt werden zu können.

Die *tropfbaren* Flüssigkeiten, obgleich im Leitungsvermögen viel weniger von einander verschieden, als die starren Körper, lassen die beiden Entladungsarten zu in derselben Weise, wie diese. Die unvollkommen leitenden Flüssigkeiten geben nur bei discontinuirlicher Entladung eine augenblickliche Entladung der Batterie, die besserleitenden auch bei der continuirlichen. Bei diesen letztern Flüssigkeiten ist der Effect der Entladung sehr verschieden nach der einen oder andern Art, obgleich in beiden Fällen die Batterie ihre Elektricität im Augenblicke verliert. Die continuirliche Entladung geschieht ohne Geräusch und Licht, die Flüssigkeit wird elektrolysirt (ihre Bestandtheile treten an bestimmten Stellen auf). Die discontinuirliche Entladung erzeugt in der Flüssigkeit einen Funken, schleudert sie aus einander, zersprengt häufig das Gefäſs, darin sie enthalten ist, zersetzt sie an allen Stellen des Durchbruches. Der Verzögerungswerth der Flüssigkeit, der bei der continuirlichen Entladung mit den gewöhnlichen Mitteln unbestimmbar groſs war, wird bei der discontinuirlichen sehr

Digitized by Google

merklich. Es sind hier sehr kleine Unterschiede der elektrischen Dichtigkeit, welche die eine oder andere Art der Entladung veranlassen [1]).

Die *luftförmigen* Stoffe sind so unvollkommene Leiter der Elektricität, daſs in ihnen die continuirliche Entladung nicht mehr durch ihre Wirkungen erkannt und daher nicht als Entladung im engern Sinne bezeichnet wird. Die discontinuirliche Entladung hingegen findet in ihnen sehr leicht statt und wird durch Verdünnung der Luftart befördert. Die Wirkungen dieser Entladung sind theils mechanischer theils chemischer Natur, indem die Lufttheilchen aus einander geworfen und chemisch verändert werden. Der Verzögerungswerth der durchbrochenen Luftschicht ist dabei ausnehmend klein und wird ferner durch Nebenumstände so verdeckt, daſs nicht unbedingt dieser Werth mit der Dicke der Luftschicht zunimmt. Am merkwürdigsten sind der Schall und die eigenthümlichen Lichterscheinungen, von welchen die discontinuirliche Entladung in Luftarten stets begleitet wird und die, obgleich sie seit dem Anfange des Studiums der Elektricität die Aufmerksamkeit der Beobachter erregt und eine groſse Anzahl von Untersuchungen veranlaſst haben, zu den am wenigsten aufgeklärten Erscheinungen der Elektricitätslehre gerechnet werden müssen.

II. *Ueber die Scheiben, welche sich beim Zusammenstoſsen von zwei Wasserstrahlen bilden und über die Auflösung einzelner Wasserstrahlen in Tropfen; von G. Hagen.*

Wenn zwei gleiche Wasserstrahlen von kreisförmigem Querschnitt so gegen einanderstoſsen, daſs ihre Axen zusammenfallen, so kann das Wasser nur seitwärts ausweichen, und bei der symmetrischen Wirkung der Kräfte müs-

1) Ann. Bd. 65, S. 534.

Digitized by Google

sen alle einzelne Wassertheilchen entweder in der Ebene bleiben, welche in dem Punkte, wo der Zusammenstoſs erfolgt, die gemeinschaftliche Axe normal schneidet, oder sie müssen sich um dieselbe gleichmäſsig vertheilen. Die Schwere wird freilich auf die spätere Bewegung des Wasser und die Form der schwebenden Masse Einfluſs haben, die Wirkung des ersten Stoffes ist aber nach allen Seiten gleich.

Eine solche im Kreise fortgeschleuderte Wassermasse stellt sich innerhalb gewisser Gränzen als eine zusammenhängende, sehr regelmäſsige und spiegelnde, also glatte Scheibe dar. Diese Erscheinung ist schon lange bekannt gewesen und in etwas veränderter Form mehrfach bei Anwendung von Springbrunnen benutzt worden. Savart [1]) stellte darüber zuerst genauere Untersuchungen an, indem er die Durchmesser solcher Scheiben unter verschiedenen Umständen maſs, und aus den Beobachtungen einige Beziehungen herleitete, welche zwischen der Gröſse der Scheiben und der Stärke der beiden zusammenstoſsenden Wasserstrahlen stattfindet. Eine Erklärung des ganzen Phänomens und namentlich der Nachweis, wie die lebendige Kraft des Wassers bei der Bildung der Scheibe zerstört werde, womit die Gröſse der Scheibe offenbar zusammenhängt, ist indessen bisher nicht gegeben.

Nach Savart's Beobachtungen ist der Radius der Scheibe im äuſsersten Falle, nämlich bei geringer Geschwindigkeit und groſser Dicke der Strahlen, nur etwa der halben Druckhöhe gleich, er bleibt aber gewöhnlich sogar unter dem vierten Theile derselben. Der Weg, den die ringsumher abfallenden Tropfen verfolgen, zeigt deutlich, daſs die lebendige Kraft, welche das Wasser in den Strahlen besaſs, am Rande der Scheibe groſsentheils *zerstört* ist.

Hält man einen Draht in die Scheibe, so vereinigen sich die durch denselben getrennten Wasserfäden nicht wieder. Es bildet sich alsdann ein Ausschnitt, der nicht durch

1) *Mémoire sur le choc de deux veines liquides animés de mouvements directement opposés. Annales de chimie et physique.* 1833. *Tome LV.*

gerade Linien, oder Radien begränzt ist, vielmehr wird der Winkel, dem dieser Ausschnitt entspricht, nach dem Rande hin immer gröſser, so daſs es scheint, als ob die äuſsern Wasserfäden durch eine Seitenkraft nach dem zusammenhängenden Theile der Scheibe hingezogen werden. Wenn die Trennung der Fäden aber seitwärts vom Mittelpunkte einer lothrechten Scheibe erfolgt, so bemerkt man, daſs der obere getrennte Faden, der Richtung der Schwere entgegengesetzt, sogar aufwärts gezogen wird.

Wenn man zwei Drähte oder ein Blech, das mit einem Schlitz versehen ist, in die Scheibe hält; so bleibt der zu beiden Seiten abgeschnittene Theil der Wassermasse von der übrigen Scheibe getrennt, und nimmt eine radiale Richtung an. Besonders auffallend ist es dabei, daſs dieser Strahl weit über den Umfang der Scheibe herausgeht, und wenn man ihn schon in der Nähe der Axe bildet, sogar gleich dem gewöhnlichen steigenden Strahle eine Höhe erreicht, die dem ganzen Wasserdrucke nahe kommt. Die Zerstörung der lebendigen Kraft des Wassers in der Scheibe wird also nicht durch das Zusammenstoſsen beider Strahlen veranlaſst, sondern erfolgt auf dem Wege von der Axe nach dem Rande der Scheibe.

Diese Wahrnehmungen lassen schon sehr deutlich erkennen, von welcher Kraft die ganze Erscheinung herrührt. Die *Spannung der Oberfläche* des Wassers gestattet nicht, daſs die Masse beim Zusammenstoſsen beider Strahlen sich in Tropfen auflöst; sie vereinigt dieselben zur regelmäſsigen kreisförmigen Scheibe. Sobald letztere aber durch den hineingesteckten Draht unterbrochen wird, so zieht sie die äuſsern, von einander getrennten Fäden immer weiter zurück, und endlich ist sie es allein, welche die lebendige Kraft der radial strömenden Wassertheilchen zerstört, indem jedes hinzutretende Element der Wassermasse einen Ring bildet, der bei zunehmender Entfernung von der Axe auf beiden Seiten eine gröſsere Oberfläche annimmt, und sonach in jedem Augenblicke aufs Neue gespannt werden muſs.

Digitized by Google

Diese an sich gewiſs sehr wahrscheinliche Erklärung wird als richtig angesehn werden dürfen, wenn nachzuweisen ist, daſs der aus den Capillarerscheinungen hergeleitete Werth der Spannung der Oberfläche des Wassers mit demjenigen übereinstimmt, der in der Scheibenbildung die lebendige Kraft des Wassers zerstört.

Die Spannung ist in jedem kleinen Theilchen der Oberfläche nach allen Richtungen in der Ebene der letztern wirksam. Zerlegt man diese sämmtlichen Kräfte auf zwei gegen einander senkrechte Axen, so erhält man die Spannungen in zwei Richtungen, und diese bezeichnen die ganze Summe aller Spannungen an der untersuchten Stelle. Die in meinen frühern Mittheilungen über die Oberfläche der Flüssigkeiten [1]) angegebenen Werthe von T drücken die Summe aller auf eine bestimmte Axe projicirten Spannungen aus. Im vorliegenden Falle darf man daher nur die Kräfte untersuchen, die in der Richtung des Bogens oder der Tangente, und in der der Normale oder des Radius wirksam sind.

Die Spannung in der Richtung des Radius ist ohne Einfluſs auf die Bewegung des Wassers, weil sie in jedem Ringe, der in die Scheibe tritt, schon vorhanden ist, und sich während der Bewegung desselben nicht merklich verändert. Diese Spannung würde allerdings, wenn der Wasserdruck aufhörte, die Masse der Scheibe nach der Axe hinziehen: während der Erscheinung wird ihr aber durch den dauernden Druck das Gleichgewicht gehalten, und wie eine Feder, die gleichmäſsig gespannt bleibt, gar nicht als Feder wirkt, so kann auch diese Spannung keinen mechanischen Effect äuſsern. Das Verhältniſs ist ganz demjenigen analog, welches sich darstellt, wenn die Oeffnung, aus der ein Wasserstrahl tritt, nicht unmittelbar in dem festen Reservoir angebracht, vielmehr durch einen elastischen Schlauch damit verbunden ist. Während man das Reser-

1) Abhandlungen der mathematischen Klasse der Academie der Wissenschaften in Berlin. 1845 S. 41 und 1846 S. 1. (Ann. Bd. 67, S. 1 und 152 und Bd. 77 S. 449).

Digitized by Google

voir anfüllt und der Druck sich vergröſsert, wird der Schlauch zwar gespannt und ausgedehnt, wozu allerdings ein Theil der lebendigen Kraft des Wassers verwandt wird, so daſs der inzwischen austretende Strahl etwas schwächer ist, als er bei fester Verbindung der Ausfluſsöffnung mit dem Gefäſse seyn würde. In gleicher Art wird der Strahl während der Verminderung des Druckes etwas verstärkt werden. Von solchen Uebergängen ist hier aber nicht die Rede, es handelt sich vielmehr nur um den *Beharrungszustand*, und während dieses bleibt die Spannung des Schlauches unverändert: seine Elasticität ist daher vollständig aufgehoben, und der Wasserstrahl wird sich genau in gleicher Weise bilden, wie wenn der Schlauch absolut fest wäre, und keine Elasticität besäſse.

Anders verhält es sich mit der in der Richtung des Bogens wirkenden Spannung der Oberflächen. Es leidet keinen Zweifel, auch kann man sich durch Aufstreuen feiner Körnchen leicht davon überzeugen, daſs die äuſsern Theilchen, welche die Oberfläche bilden, sich mit den innern zusammen bewegen. Denkt man aber beide Oberflächen in concentrische Ringe zerlegt; so wird jeder Ring, der Bewegung der innern Masse folgend, sehr schnell von dem Umfange der zusammenstoſsenden Strahlen nach dem Rande der Scheibe laufen, und indem er sich in entsprechender Weise erweitert, muſs seine Spannung immer aufs Neue überwunden werden, was ohne Kraftverlust nicht geschehen kann. Die Spannung eines solchen Ringes in der Richtung des Bogens verursacht einen Druck in radialer Richtung und dieser wirkt als verzögernde Kraft der Bewegung des Wassers entgegen.

T sey die Spannung der Oberfläche in der Breite der Längeneinheit, r der Radius des Ringes und dr seine Breite. Die Spannung in der einen Oberfläche des Ringes ist daher Tdr, und diese bewirkt in einem Ausschnitte, welcher dem Winkel φ entspricht, nach einem bekannten Lehrsatze der Mechanik in normaler Richtung einen Druck gleich $\varphi\, Tdr$. Ein eben so groſser Druck bildet sich auf der ge-

Digitized by Google

genüber liegenden Oberfläche. Der ganze Druck, den dieser Theil des Ringes in der Richtung der Radien oder in der Richtung der Bewegung des Wassers erleidet, ist daher

$$2\varphi\, T\, dr.$$

Bezeichnet man die Dicke des Ringes mit b, und das Gewicht der Raum-Einheit des Wassers mit γ, so ist die Masse des untersuchten Theiles des Ringes

$$b\gamma r\varphi dr$$

folglich die aus dem Drucke hervorgehende verzögernde Kraft

$$\frac{2T}{b\gamma r}.$$

Das Gesetz der Bewegung des Wassers in der Scheibe ist hiernach ausgedrückt durch die Gleichung

$$o = \frac{d^2r}{dt^2} + 4g\,\frac{T}{b\gamma r}$$

oder

$$o = dc + 4g\,\frac{T}{b\gamma r}\,dt$$

worin t und c, wie gewöhnlich, die Zeit und Geschwindigkeit bezeichnen. Nennt man ferner R den Radius der Scheibe, ϱ den Radius beider Strahlen, durch deren Zusammenstoſsen die Scheibe gebildet wird und v die Geschwindigkeit in diesen Strahlen; so ist die Wassermenge, welche in einer Sekunde in die Scheibe tritt, oder jeden kreisförmigen Querschnitt der Scheibe durchläuft

$$2\varrho^2\pi v = 2r\pi bc$$

daher

$$rb = \frac{\varrho^2 v}{c}.$$

Die obige Gleichung verändert sich hiernach in

$$o = dc + \frac{4gT}{\gamma\varrho^2 v}\,cdt$$

oder

$$o = dc + \frac{4gT}{\gamma\varrho^2 v}\,dr$$

folglich

$$o = c + \frac{4gT}{\gamma\varrho^2 v}\,r + \text{Const.}$$

Die Constante findet man, wenn man darauf Rücksicht

Digitized by Google

nimmt, daſs in dem Kreise, wo die Scheibenbildung beginnt

$$r = \varrho$$

und

$$c = v$$

ist. Man hat also

$$v - c = \frac{4gT}{\gamma \varrho^2 v}(r - \varrho).$$

Am äuſsern Umfange der Scheibe ist aber

$$r = R$$

und

$$c = o.$$

Die Gleichung verwandelt sich daher für diesen Werth von r in

$$v = \frac{4gT}{\gamma \varrho^2 v}(R - \varrho)$$

und man findet endlich

$$R = \frac{v^2 \gamma}{4gT}\varrho^2 + \varrho.$$

Savart schlieſst aus seinen Beobachtungen, daſs die Durchmesser der Scheiben bei gleichen Ausfluſsöffnungen den Druckhöhen, und bei gleichen Druckhöhen den Flächeninhalten der Ausfluſsöffnungen proportional sind. Beide Folgerungen finden in der vorstehenden Herleitung ihre Begründung, vorausgesetzt, daſs die Halbmesser den Strahlen vergleichungsweise zu denen der Scheiben so klein sind, daſs man das letzte Glied vernachlässigen kann, was mit Rücksicht auf die Unsicherheit der Beobachtungen allerdings zulässig ist.

Besonders wichtig ist die Frage, welche Werthe für T sich aus Savart's Beobachtungen ergeben? Man kann den vorstehenden Ausdruck nicht unmittelbar zu diesem Zwecke benutzen, da Savart weder ϱ, d. h. den Durchmesser der zusammenstoſsenden Strahlen, noch auch v oder die Geschwindigkeit derselben gemessen hat. Für jede einzelne Beobachtung wird dagegen der Durchmesser der Durchfluſsöffnung und der Wasserdruck über derselben angegeben. Aus der Beschreibung des Apparates ersieht man,

Digitized by Google

daſs die Ausfluſsöffnungen in dünner Wand angebracht waren. In beiden Strahlen fand sonach eine Contraction statt, die man aus vielfachen andern Beobachtungen näherungsweise kennt, der Abstand der Scheibe von der Ausfluſsöffnung betrug aber 1,5 Centimeter, war daher mehr, als hinreichend, um die Contraction schon vor dem Zusammenstoſse vollständig eintreten zu lassen. Setzt man den Contractions-Coëfficient gleich 0,61, wie die meisten Beobachtungen, namentlich für gröſsere Druckhöhen ergeben, so ist

$$\varrho = \tfrac{1}{2}\, D \sqrt{0,61}$$
$$= 0,39051 \,.\, D,$$

wobei D den Durchmesser der Ausfluſsöffnung bezeichnet.

Michelotti's Beobachtungen über den Ausfluſs des Wassers aus Oeffnungen in dünner Wand beweisen, daſs die Strahlen, sobald die Contraction eingetreten ist, dieselbe Geschwindigkeit haben, welche Körper annehmen, die vom Horizont des Wasserspiegels im Reservoir bis zur untersuchten Stelle des Strahles herabfallen. Es könnte zweifelhaft seyn, ob man diesen Satz im vorliegenden Falle anwenden darf, da Savart die Strahlen nicht aus den weiten Gefäſsen selbst austreten lieſs, vielmehr zwischen diesen und den Ausfluſsöffnungen noch kurze Zuleitungsröhren angebracht hatte, in welchen ein gewisser Widerstand sich bildete, auf dessen Ueberwindung ein Theil des Druckes verwandt wurde. Eine nähere Untersuchung zeigt aber, daſs selbst in den ungünstigsten Fällen, welche die Beobachtungsreihen umstoſsen, dieser Widerstand in den 20 Centimeter langen und 4,5 Centimeter weiten Röhren so unbedeutend ist, daſs man den entsprechenden Verlust an Druck unbeachtet lassen, und die jedesmalige Druckhöhe als Geschwindigkeitshöhe ansehen kann. Wenn letztere daher durch h bezeichnet wird, so ist

$$h = \frac{v^2}{4g}.$$

Endlich habe ich noch die Aenderung eingeführt, daſs ich

Digitized by Google

$$\frac{T}{\gamma} = m$$

setze. *m* bezeichnet alsdann nichts Anderes, als jene Constante, welche, durch den Krümmungshalbmesser dividirt, die Erhebung der Oberfläche in den Capillar-Erscheinungen ausdrückt.

Die obige Gleichung ergiebt hiernach

$$m = \frac{h\varrho^2}{R - \varrho}.$$

Ich habe aus jeder einzelnen Beobachtung nach diesem Ausdrucke *m* berechnet, und die gefundenen Werthe in folgender Tabelle zusammengestellt, dabei jedoch diejenigen Beobachtungen ausgeschlossen, welche, eines noch stärkeren Druckes unerachtet, keine Vergröſserung der Scheibe zeigten, wobei also schon die Auflösung in feine Tropfen anfing. Alle Maaſse sind in Metern angegeben.

h.	$D = 0{,}003$		$D = 0{,}004$		$D = 0{,}006$	
	2 *R.*	*m.*	2 *R*	*m.*	2 *R.*	*m.*
1,05	0,38	0,00000 7633				
1,00	0,36	7676				
0,95	0,35	7502				
0,90	0,33	0,00000 7541				
0,85	0,32	7346				
0,80	0,30	7379				
0,75	0,28	0,00000 7416	0,47	0,00000 7840		
0,70	0,27	7180	0,45	7645		
0,65	0,25	7206	0,41	7797		
0,60	0,22	0,00000 7569	0,39	0,00000 7570	0,70	0,00000 9473
0,55	0,21	7272	0,34	7969	0,69	8811
0,50	0,19	7316	0,33	7466	0,66	8376
0,45	0,175	0,00000 7156	0,30	0,00000 7399	0,59	0,00000 8440
0,40	0,15	7439	0,26	7601	0,55	8052
0,35	0,135	7245	0,23	7531	0,50	7757
0,30	0,11	0,00000 7653	0,20	0,00000 7439	0,45	0,00000 7395
0,25	0,095	7411	0,165	7540	0,36	7723
0,20	0,075	7562	0,135	7405	0,30	7434
0,15	0,055	0,00000 7828				
0,10	0,037	7933				
	Mittel	0,00000 7463		0,00000 7600		0,00000 8162.

Die Abweichungen der Werthe von *m* in den einzelnen Reihen können nicht befremden, wenn man darauf Rücksicht nimmt, daſs die Durchmesser der Wasserschei-

Digitized by Google

ben groſsentheils nur in ganzen Centimetern angegeben sind, sich auch nicht füglich schärfer messen lassen. Die Abweichungen zeigen auch wenig Regelmäſsigkeit, denn wenn in der dritten Beobachtungs-Reihe die Werthe von *m* mit der gröſsern Druckmenge zunehmen, so findet in der ersten Reihe für dieselben Druckhöhen das Gegentheil statt.

Auffallend ist es, daſs die mittleren Werthe der Reihen mit der Gröſse der Ausfluſsöffnungen zunehmen. Dabei entsteht aber die Frage, ob die Oeffnungen genau 3, 4 und 6 Millimeter weit waren. Wäre der Halbmesser der kleinsten Oeffnung nicht 1,5 sondern 1,56 Millimeter gewesen, so würde der mittlere Werth der ersten Beobachtungs-Reihe mit dem der letzten schon genau übereinstimmen. Die Differenz erklärt sich vielleicht auch durch die Zunahme des Contractions-Coëfficienten bei kleineren Oeffnungen, den alle Beobachtungen über den Ausfluſs des Wassers andeuten. Dieser Umstand ist indessen zur Zeit noch so unsicher, daſs nicht füglich davon Rechnung getragen werden kann.

Das Mittel aus den drei Werthen von *m*, welche die Beobachtungsreihen durchschnittlich ergaben, ist

$$m = 0{,}000007742$$

oder wenn man statt des Meters den Rheinländischen Zoll zur Längeneinheit wählt

$$m = 0{,}01132.$$

Die eigentlichen Capillar-Erscheinungen ergaben beim Wasser sehr verschiedene Werthe von *m*, jenachdem die Oberfläche längere oder kürzere Zeit hindurch gestanden hat. Ich habe in den beiden bereits angeführten Abhandlungen die Beweise für diese Thatsache geliefert. In der frisch gebildeten Oberfläche des Wassers ist die Spannung und sonach *m* am gröſsten, wird aber in der Zwischenzeit von einer Minute schon merklich kleiner. Durch schnell wiederholtes Abstreichen mit Flieſspapier gelang es mir, den Werth von *m* bis auf 1,50 zu steigern, und bei der Scheibenbildung ist die Oberfläche jedenfalls ganz neu, man muſs also in diesem Falle die stärkste Spannung annehmen.

Digitized by Google

Der Bestimmung

$$m = 1,50$$

liegt die Pariser Linie als Längeneinheit zum Grunde: wählt man dafür den Rheinländischen Zoll, so erhält man

$$m = 0,01116.$$

Die Uebereinstimmurg dieses Werthes mit dem aus Savart's Beobachtung hergeleiteten ist so groſs, wie irgend zu hoffen war. Die Voraussetzung, daſs die Spannung der Oberfläche die lebendige Kraft des Wassers in den Scheiben zerstört, ist sonach gerechtfertigt.

Mehrere Beobachtungen über die Scheibenbildung habe ich angestellt, die ein abweichendes Resultat ergaben, auch war die Anordnung des Apparates und die Art der Messung verschieden. Ich lieſs nämlich, um den Einfluſs der Contraction zu umgehen, die Strahlen nicht aus Oeffnungen in dünner Wand, sondern aus kurzen cylindrischen Ansatzröhren austreten. Bei diesen findet keine Contraction statt, und der Durchmesser des Strahles stimmt mit der der Oeffnung überein. Die Geschwindigkeit des Wassers im Strahle lieſs sich dagegen, nachdem die Gröſse der Oeffnungen bekannt war, mit aller Schärfe bestimmen, indem ich die bei verschiedenen Wasserständen ausflieſsenden Wassermengen direct maſs.

Ich übergehe die specielle Beschreibung des ganzen Apparates, der ursprünglich für andere Beobachtungen bestimmt, eine viel gröſsere Schärfe der Messung erlaubte, als im vorliegenden Falle erforderlich war. Die Radien beider Ausfluſs-Oeffnungen waren nicht ganz genau übereinstimmend, den der einen fand ich durch wiederholte Messungen mit dem Faden-Mikrometer gleich 0,04277 und den der andern gleich 0,04348 Rheinländische Zolle. Die Flächen der Oeffnungen sind also 0,005747 und 0,005940, und dem Verhältnisse dieser Zahlen entsprachen in der That die Zeiten, in welchen gleiche Senkungen des Wasserspiegels bei Benutzung der einen, oder der andern Ausfluſsöffnung erfolgten. Der Unterschied ist so geringe, daſs

er bei der Unsicherheit der Messung der Scheiben schon unbeachtet bleiben durfte. In den Rechnungen ist daher vorausgesetzt, daſs beide Strahlen einander gleich waren, und der Querschnitt eines jeden 0,005843 Zolle maſs. Endlich wurden noch bei jeder neuen Aufstellung des Apparates die Zeiten beobachtet, in welchen der Wasserstand, während der Abfluſs durch beide Oeffnungen erfolgte, von halbem zu halbem Zolle sank.

Nach diesen Vorbereitungen beschränkte sich die Beobachtung darauf, den horizontalen Durchmesser der Scheiben zu messen, und gleichzeitig den Wasserstand zu beobachten.

Es ergaben sich für die nachstehenden Geschwindigkeiten des Wassers in den Strahlen die daneben bezeichneten Halbmesser der Scheiben, woraus die Werthe von *m* nach der obigen Formel abgeleitet sind. Alle Gröſsen sind in Rheinländischen Zollen ausgedrückt.

v.	*R.*	*m.*
113,2	2,79	0,0115
118,8	2,90	0,0122
120,7	2,94	0,0125
136,0	3,87	0,0120
139,3	4,06	0,0119
144,8	5,12	0,0102
154,1	4,50	0,0132
	Mittel	0,0119.

Die Abweichungen erklären sich dadurch, daſs die Gröſse der Scheiben schwer zu messen ist, indem die Tropfen an ihrem Umfange ganz unregelmäſsig abspringen, und dabei jedesmal die Scheibe stark ausziehen, so daſs der Durchmesser der letzteren in jeder Richtung sich fortwährend verändert.

Im Allgemeinen ergaben diese Beobachtungen einen etwas gröſseren Werth für *m*, als die Capillar-Erscheinungen selbst im äuſsersten Falle gegeben hatten. Dieses darf in sofern nicht befremden, als es unmöglich ist, die eigent-

Digitized by Google

lichen Capillar-Erscheinungen in so kurzer Zwischenzeit nach ihrer Darstellung zu beobachten, daſs die Oberfläche nicht schon merklich an Spannung verloren haben sollte.

Der Halbmesser der Wasserscheibe entspricht dem obigen analytischen Ausdrucke nur innerhalb einer bestimmten Gränze. Wenn der Wasserdruck und mit demselben die Geschwindigkeit der Strahlen nach und nach verstärkt wird, so vergröſsert sich die Scheibe keineswegs fortwährend, sie erreicht vielmehr bei einer gewissen Geschwindigkeit der Strahlen ihr Maximum, und bei noch gröſserer Geschwindigkeit wird sie sogar kleiner, als sie früher war. Die äuſsere Erscheinung läſst diesen Uebergang gleichfalls erkennen. Die Scheibe verliert nämlich im letzten Falle das solide Ansehen, welches sie bisher hatte: sie gleicht einem dünnen Häutchen, welches, wie vom Winde bewegt, zahllose feine Falten schlägt, die sich fortwährend verändern. Besonders auffallend ist es dabei aber, daſs an ihrem Umfange das Wasser sich nicht mehr in groſsen Massen ansammelt, und in einzelnen starken Tropfen abfällt, die ganze Scheibe vielmehr begränzt ringsum unregelmäſsig sie, als ob sie abgerissen wäre, und die feinen Tröpfchen überall umherfliegen, die bei zunehmender Geschwindigkeit der Strahlen immer feiner werden, und endlich einen Staubregen bilden, der in der Ebene der Scheibe weit umhergeschleudert wird.

Diese Erscheinung rührt offenbar davon her, daſs die Oberfläche bei einer gewissen Ausdehnung der Scheibe nicht hinreichende Festigkeit besitzt, um das Wasser zusammenzuhalten. Săvart bezeichnet dieses Phänomen mit der Benennung *auréole*, und bemerkt, daſs es nach den (oben mitgetheilten) Beobachtungen an verschiedenen Scheiben eintritt, sobald die Producte aus den Radien der Ausfluſsöffnungen in die Druckhöhen eine bestimmte Gröſse erreichen. Eine weitere Erklärung hat Savart nicht gegeben:

Digitized by Google

er sagt nur, daſs der Mangel eines passenden Apparates ihn verhindert habe, die Gesetze aufzusuchen, nach welchen die Durchmesser der Scheiben bei weiterer Verstärkung des Wasserdruckes abnehmen.

Man könnte vermuthen, daſs diese Zerstreuung des Wassers eintritt, sobald die Scheibe sehr dünn wird. Eine nähere Betrachtung zeigt indessen, daſs dieses nicht der Fall ist, und daſs es keine bestimmte Gränze für die Dicke der Scheibe, noch auch für die Geschwindigkeit giebt, wobei die Auflösung in Tropfen erfolgt.

Unter Beibehaltung der früheren Bezeichnungen ergiebt die obige Rechnung

$$c = \frac{4gT}{\gamma \varrho^2 v}(R - r).$$

Wegen der Gleichheit der Wassermenge in beiden Strahlen mit derjenigen, die jeden kreisförmigen Querschnitt der Scheibe durchströmt, ist

$$b = \frac{\varrho^2 v}{rc}.$$

Indem man den vorstehenden Werth von c und nach der frühern Herleitung statt v^2 dessen Werth

$$v^2 = \frac{4gT}{\gamma \varrho^2}(R - \varrho)$$

in den letzten Ausdruck einführt, erhält man

$$b = \frac{\varrho^2 (R - \varrho)}{r(R - r)}.$$

Der Nenner wird ein Maximum, also b ein Minimum, wenn $r = \frac{1}{2} R$ ist. Die Scheibe ist daher in der Mitte des Radius am dünnsten. Bezeichnet B ihre Dicke an dieser Stelle, so ist

$$B = \frac{4\varrho^2 (R - \varrho)}{R^2}.$$

Man kann diesen Ausdruck so verändern, daſs seine Abhängigkeit von der Druckhöhe deutlicher wird. Wenn man nämlich den obigen Ausdruck für R, sowie auch die Fallhöhe oder Druckhöhe h einführt, welche der Geschwin-

dig-

Digitized by Google

digkeit v entspricht, und endlich, wie schon früher geschehen, $\frac{T}{\gamma}$ gleich m setzt; so findet man

$$B = \frac{4m}{h}.$$

Die *geringste Dicke jeder Scheibe* ist allein abhängig von der Geschwindigkeit der Strahlen, und zwar steht sie im umgekehrten Verhältnisse zur Fallhöhe, welche dieser Geschwindigkeit entspricht.

Savart's Beobachtungen ergaben augenscheinlich, daſs die Auflösung der Scheiben in Tropfen nicht allein von diesem B abhängig ist. Wäre dieses der Fall, so müſste nämlich in allen drei Beobachtungs-Reihen das Maximum der Scheibe bei derselben Druckhöhe eingetreten seyn; auſserdem aber dürfte man auch erwarten, daſs bei zunehmender Druckhöhe der Durchmesser der Scheibe sich plötzlich mit der Hälfte reducirte, was gleichfalls nicht geschieht. Die Erfahrung zeigt vielmehr, daſs bei zunehmender Druckhöhe der Durchmesser der Scheibe zunächst zu wachsen aufhört, also die Zerstreuung in Tropfen am Umfange der Scheibe beginnt, wo nicht nur die Dicke der Scheibe wieder gröſser, sondern auch die radiale Geschwindigkeit des Wassers am kleinsten ist. Man darf demnach auch nicht voraussetzen, daſs der Zusammenhang der Scheibe aufhört, sobald die Geschwindigkeit des Wassers eine gewisse Gränze übersteigt.

Es dürfte nicht unwichtig seyn, zu untersuchen, welches die geringste Dicke in den beobachteten Wasserscheiben sey. Nach Savart's Beobachtungen stellte sich unter dem Drucke von 1,05 Meter und zwar für die Ausfluſs-Oeffnung von 3 Millimeter noch eine vollständig ausgebildete Scheibe dar. Der Werth von B ist in diesem Falle dem 34ten Theile eines Millimeters oder dem 74ten Theile einer Rheinländischen Linie gleich. Ich beobachtete, daſs eine Wasserscheibe bei der Geschwindigkeit der Strahlen von 205 Zoll in ihrem Umfange zu zerstieben anfing. Diese

Geschwindigkeit entspricht der Fallhöhe von 56 Zoll, und daraus ergiebt sich B gleich dem 104ten Theile einer Linie.

Die Ursache der bei verstärktem Drucke eintretenden Auflösung der Wasserscheiben in feine Tropfen ist sonach weder in der geringen Dicke der Scheiben, noch in der groſsen Geschwindigkeit zu suchen, womit das Wasser dieselben durchläuft. Dagegen liegt die Vermuthung sehr nahe, daſs diese Erscheinung mit der *Auflösung eines Wasserstrahles in Tropfen* in naher Beziehung steht. Die hierüber angestellten Untersuchungen werden dieses im Allgemeinen bestätigen, wenn der Zusammenhang beider Erscheinungen sich auch nicht analytisch nachweisen läſst.

Der Einfachheit wegen betrachte ich zunächst einen Strahl, der durch das Ueberflieſsen des Wassers über den Rand eines Gefäſses entsteht, der also durch keinen Wasserdruck, sondern allein durch den Fall frei gebildet wird. Ich nehme auch an, daſs das Gefäſs fortwährend in gleicher Höhe gefüllt bleibe, so daſs der Strahl sich nicht verändert. Alsdann werden zwei Wassertheilchen A und B, die nacheinander und zwar in der Zwischenzeit τ in den Strahl eintreten, sich mit einer constanten Geschwindigkeit von einander entfernen. Ihr Abstand von einander ist gleich

$$2 g \tau t,$$

wenn t die Zeit bedeutet, die seit dem Eintritt des Theilchens B in den Strahl verflossen ist. Nehme ich nun an, daſs die Zeit τ im Vergleiche zu t sehr klein sey, oder daſs B sehr nahe auf A folge, so ist die Fläche des cylindrischen Mantels des Strahles zwischen diesen beiden Punkten

$$\tau \sqrt{8 M \pi g} \,.\, \sqrt{t},$$

wo M die in einer Sekunde ausflieſsende Wassermenge bedeutet. Der Mantel, oder die freie Oberfläche ist also der Quadratwurzel der Zeit, oder der vierten Wurzel der Fallhöhe des Punktes B proportional. Derselbe vergröſsert sich demnach zwar fortwährend, aber seine Vergröſserung ist

Digitized by Google

Anfangs am stärksten, und wird nach und nach immer kleiner, oder das Heraustreten neuer Wassertheilchen aus dem Innern des Strahles, um die erforderliche Oberfläche zu bilden, wird um so leichter, je tiefer der untersuchte Theil des Strahles bereits herabgefallen ist. Es darf kaum erwähnt werden, daſs in jedem einzelnen Querschnitte des Strahles das Verhältniſs des Umfanges zum Inhalte genau in gleicher Weise sich verkleinert, also die Wassertheilchen auch aus jedem Querschnitte um so leichter heraustreten können, je tiefer derselbe liegt. Es ist sonach durchaus nicht anzunehmen, daſs der Strahl sich deshalb an einer gewissen Stelle in Tropfen auflösen müſste, weil die umschlieſsende Oberfläche sich nicht schnell genug bilden könnte. Dagegen wird freilich, sobald ein Abreiſsen erfolgt, die weitere Trennung der gelösten Theile durch die Spannung der Oberfläche um so mehr befördert werden, je feiner der Strahl in Folge seiner Beschleunigung bereits ausgezogen, oder je tiefer er gefallen ist. Nichts desto weniger muſs die Ursache der ersten Trennung doch in einer äuſsern Veranlassung gesucht werden.

Diese Annahme wird Gewiſsheit, wenn man bemerkt, daſs derselbe Strahl, mag er vertical aufwärts, oder abwärts gerichtet seyn, sehr nahe in derselben Entfernung von der Ausfluſs-Oeffnung sich in Tropfen auflöst. In dem ersten Falle kann aber seine ursprüngliche Geschwindigkeit durch den Einfluſs der Schwere schon gröſstentheils vernichtet, im andern dagegen beinahe verdoppelt seyn, und dennoch ist die Erscheinung nicht wesentlich verschieden. Noch auffallender giebt sich dieses im horizontalen Strahle zu erkennen, wobei die Einwirkung der Schwere fast ganz aufhört. Die Geschwindigkeit ändert sich in demselben nur nach Maſsgabe der nach und nach eintretenden Senkung. Bei starken Druckhöhen und kleinen Durchfluſsöffnungen ist diese Senkung für den zu untersuchenden Theil des Strahles nur unbedeutend, also die Aenderung der Geschwindigkeit und des Querschnittes unmerklich; man sollte daher auf eine ganz gleichmäſsige Beschaffenheit des Strahles

Digitized by Google

schlieſsen, aber dennoch löst sich derselbe an einer bestimmten Stelle in Tropfen auf.

Auch über diesen Gegenstand hat **Savart** sehr wichtige Beobachtungen angestellt [1]), und namentlich die Beziehung der ganzen Erscheinung zu den Schwingungen der umgebenden Luft, oder vielmehr des Gefäſses, worin das Wasser sich befindet, nachgewiesen und zugleich höchst auffallende Verhältnisse in der Tropfenbildung angedeutet. Derselbe hat auch durch Anordnung eines sehr sinnreichen Apparates, unerachtet der schnellen Bewegung der Tropfen, diese zu beobachten und ihre Form und Gröſse und gegenseitigen Abstand zu bestimmen versucht.

Die Messung der Länge des ungetheilten Strahles ist nicht nur schwierig, sondern auch an sich sehr unsicher. Der eigentlichen Auflösung desselben in Tropfen gehen merkliche ringförmige Anschwellungen voran, die ich aber nur auf geringe Entfernungen, und bei wirklichen Strahlen niemals bis zur Ausfluſs-Oeffnung habe verfolgen können. Man sieht diese, wie ich glaube am deutlichsten, wenn man den Strahl an einer Scheibe auffängt, und wählt man hierzu eine Glasscheibe, so kann man, indem man von der hintern Seite darauf sieht, am sichersten die Länge des massiven Theiles des Strahles durch Annähern und Entfernen der Scheibe ermitteln. Diese Art der Beobachtung zeigt das Profil des Strahles scharf begränzt und dunkel gefärbt: die Schwankungen oder jene ringförmigen Anschwellungen geben sich deutlich zu erkennen, sobald sie die Scheibe treffen, und wenn vollends der Strahl sich schon trennt, so bemerkt man die Unterbrechung sehr auffallend in der helleren Färbung des Profiles. Wäre der Strahl unveränderlich, so könnte man auf diese Art sehr sicher die Länge seines festen Theiles ermitteln; aber in Folge jeder zufälligen, wenn auch nur sehr geringen Erschütterung der Umgebungen und selbst der Luft, wie **Savart** auſser Zweifel gestellt hat, beginnen oft die Pulsationen und selbst

1) *Ann. de chim. et phys. Tome LIII. p.* 337 und **Poggendorff's** Annalen Bd. 33, S. 451 und 520.

die Trennungen schon viel näher der Ausfluſs-Oeffnung. Bei senkrecht aufsteigenden Strahlen gewährt diese Anordnung der Beobachtung, und namentlich, wenn man flach concave Glasscheiben (Uhrgläser) anwendet, noch den Vortheil, daſs die zurückfallenden Tropfen vom Strahle entfernt werden.

Manche der von Savart bemerkten Eigenthümlichkeiten der Tropfenbildung habe ich, wenn ich auch gefärbtes Wasser und starke Beleuchtung anwendete, niemals mit einiger Wahrscheinlichkeit wahrnehmen können. Mir schien es, als ob die Tropfenbildung oder das Zerreiſsen der Oberfläche sich jedesmal durch das Ausstoſsen sehr feiner Tröpfchen zu erkennen giebt, die unregelmäſsig bald nach der einen bald nach der andern Seite, aber jedesmal seitwärts aus dem Strahle gestoſsen werden. Die in der Richtung des Strahles fortfliegenden Tropfen waren an Gröſse nicht sehr verschieden, zeigten auch in Bezug auf die geringe Verschiedenheit der Gröſse keine besondere Regelmäſsigkeit, am wenigsten wenn der Strahl aus einer Oeffnung in dünner Wand austrat. Oft folgten drei und noch kleinere Tropfen unmittelbar einander. Nur einmal sah ich eine regelmäſsige Abwechselung gröſserer und kleinerer Tropfen, und zwar in einem Strahle der durch einen kleinen Heber gebildet wurde, doch auch in diesem Falle war das Verhältniſs des Durchmessers der gröſsern Tropfen zu dem der kleineren nur etwa wie 4 zu 3. Jene feinen Zwischentropfen, von denen Savart spricht, habe ich niemals wahrgenommen. Vielleicht waren dieses jene Seitentropfen, die bei der Schwäche jenes Strahles beinahe lothrecht herabfallen mochten. Ich muſs aber bemerken, daſs ein groſser Theil der von Savart angestellten Beobachtungen sich wirklich nur auf eine Reihe von getrennt austretenden Tropfen, und keineswegs auf einen zusammenhängenden Strahl bezogen zu haben scheint. Mir ist es wenigstens selbst bei Anwendung der feinsten Durchfluſs-Oeffnungen und der kleinsten Druckhöhen nicht gelungen, zusammenhängende Strahlen darzustellen, die nach ihrer

Digitized by Google

Auflösung nur 5 Tropfen in der Sekunde gegeben hätten. Eine Oeffnung von 0,9 Linie Durchmesser gab bei der Druckhöhe von 9 Linien, nachdem der Strahl sich aufgelöst hatte, schon 80 Tropfen in der Sekunde. Sobald die Druckhöhe sich aber verminderte, verschwand der zusammenhängende Strahl ganz, und die Tropfen fielen schon einzeln von der Oeffnung ab.

Das Mittel, welches ich zum Zählen der Tropfen, so wie zur Beurtheilung ihrer Gröſse und Entfernung anwendete, bestand darin, daſs ich das Schwungrad einer Drehbank mit einer Trommel aus Pappe versah, diese mit Flieſspapier überzog und den zu untersuchenden Strahl während einer kurzen Zeit darauf fallen lieſs, indem das Rad sich schnell drehte. Diese Art der Beobachtung ist sehr sicher, da man die Tropfen auf dem Papier mit voller Schärfe und Bequemlichkeit untersuchen kann, besonders wenn das Wasser gefärbt war. Zwischen die Ausfluſs-Oeffnung und das Schwungrad legte ich eine geneigte Rinne, um den Strahl bis zur Zeit der Beobachtung und unmittelbar nachher abzuleiten. Die Dauer der Beobachtung beschränkte sich etwa auf eine halbe Sekunde, während welcher Zeit die Rinne seitwärts gestoſsen wurde. Das Rad, welches 75 Zoll Umfang hatte, drehte sich in der Sekunde ein oder zweimal herum, indem es in gewöhnlicher Weise durch Treten bewegt wurde. Man gewöhnt sich, besonders wenn man ein Sekunden-Pendel vor Augen hat, sehr leicht daran, dem Rade diese Geschwindigkeiten mitzutheilen, und es dauernd darin zu erhalten.

Endlich erwähne ich noch, daſs ich wiederholentlich auch Strahlen mit dem Rade auffing, die ihrem Ansehen nach sich noch nicht in Tropfen aufgelöst hatten, vielmehr an den Stellen, wo sie das Rad berührten, gleich massiven Glasstäben eine spiegelnde Oberfläche zeigten. In diesem Falle vertheilte sich die Flüssigkeit jedesmal ganz gleichmäſsig, und ohne Anschwellungen zu zeigen, als ein sehr feiner Streif über die Trommel. Dieses geschah auch noch, wenn ich das Rad drei Umdrehungen in der Sekunde ma-

Digitized by Google

chen lieſs, und man darf daraus wohl mit Sicherheit schlieſsen, daſs die Tropfenbildung keineswegs schon in der Ausfluſsöffnung, sondern erst an der Stelle des Strahles beginnt, wo derselbe das massive Ansehen verliert, und der Mangel an Continuität auch dem bloſsen Auge bemerkbar wird.

Diese Stelle ist indessen keineswegs unveränderlich, sie schwankt vielmehr in Folge der leisesten Erschütterungen sehr bedeutend. Savart hat durch acht Beobachtungsreihen nachgewiesen, welchen groſsen Einfluſs die Art der Aufstellung des Gefäſses auf die Länge des zusammenhängenden Theiles des Strahles hat. Die Strahlen traten dabei aus Oeffnungen in dünner Wand, und zwar waren die Oeffnungen theils 3, und theils 6 Millimeter weit. Die Resultate waren für beide Oeffnungen sehr verschieden. Der zusammenhängende Theil des Strahles aus der feinern Oeffnung ist nämlich nach diesen Beobachtungen sehr nahe der Quadratwurzel aus der Druckhöhe proportional, oder wenn man die Beobachtungen graphisch darstellt, so erhält man Parabeln, deren Scheitel in die Anfangspunkte der Abscissen fallen. Trägt man dagegen die mit der weiteren Oeffnung angestellten Beobachtungs-Reihen in gleicher Weise auf, so ist ein Anschluſs derselben an Parabeln, deren Scheitel in dem Anfangspunkte der Abscissen liegt, unmöglich.

Ich habe eine Menge Beobachtungen dieser Art angestellt, auch denselben in Bezug auf die Weite der Oeffnungen und die Druckhöhe eine gröſsere Ausdehnung, als Savart gegeben. Sie weichen im Allgemeinen unter sich bedeutend ab, und ergaben niemals diejenige Uebereinstimmung, welche einzelne Reihen von Savart's Beobachtungen zeigten, und namentlich diejenigen, welche die Parabel darstellten. Ueberhaupt deutete keine einzelne meiner Beobachtungsreihen die Parabel an, wiewohl ich auch Oeffnungen benutzte, die wenig gröſser und kleiner, als 3 Millimeter waren. Die Richtigkeit jenes Gesetzes muſs ich demnach bezweifeln, wenn auch Savart unerachtet

Digitized by Google

des Widerspruches aller von ihm selbst mit der gröſsern Oeffnung angestellten Beobachtungen, dasselbe ausdrücklich ausspricht.

Um aus meinen Messungen Resultate zu ziehen, schien es mir überflüssig, alle einzelnen Beobachtungen einer scharfen Berechnung zu unterwerfen. Ich stellte sie daher zunächst durch Abscissen und Ordinaten graphisch zusammen. Dabei zeigte es sich, daſs die Curve, welche durch die Längen des zusammenhängenden Theiles des Strahles bei verschiedenen Druckhöhen und derselben Ausfluſsöffung dargestellt wird, sich nicht merklich von einer geraden Linie unterscheidet. Ich hatte sogar fast bei keiner Beobachtungsreihe Veranlassung, eine Krümmung nach der einen, oder der andern Seite vorauszusetzen. Diese Linien zeigten, daſs die Länge des zusammenhängenden Theiles des Strahles mit der Druckhöhe zunimmt, daſs er aber in den meisten Fällen keinesweges mit dem Aufhören der Druckhöhe gleichfalls verschwindet, vielmehr alsdann noch eine bestimmte Länge behält.

Hiernach ergab sich die Form des Ausdrucks

$$H = \alpha + \beta h,$$

wo α die zuletzt erwähnte Länge, β eine gewisse andere Constante, h die Druckhöhe und H die Länge des zusammenhängenden Theiles des Strahles bezeichnet.

Stellte ich ferner die unter Anwendung derselben Beobachtungsart mit verschiedenen Ausfluſsöffnungen gemachten Messungen zusammen; so ergab die Zeichnung mit groſser Wahrscheinlichkeit, daſs der Factor β der jedesmaligen Weite, oder dem Radius ϱ der Oeffnung proportional sey. Die Constante α war gleichfalls augenscheinlich von ϱ abhängig und nahm zu, sobald ϱ gröſser wurde. Beide Gröſsen standen aber nicht im einfachen Verhältnisse, vielmehr schien es, daſs α dem Quadrate von ϱ also dem Querschnitte des Strahles proportional sey. Die mit verschiedenen Ausfluſsöffnungen angestellten Beobachtungen lieſsen sich sonach durch den Ausdruck

$$H = a\varrho^2 + bh\varrho$$

Digitized by Google

darstellen. Ich muſs aber bemerken, daſs ich dieses Resultat nicht nur fand, als ich den Abstand der Stelle, wo die Tropfenbildung erfolgt, von der Ausfluſsöffnung maſs, sondern ganz unabhängig davon führte die Messung der Länge des festen Theiles des Strahles, der also keinen dauernden Schwankungen unterworfen ist, mich genau zu demselben Ausdrucke.

Um die Zahlenwerthe der Constanten a und b zu finden, schien es genügend, zunächst für jede einzelne Beobachtungsreihe durch bloſse Schätzung diejenige gerade Linie zu ermitteln, welche sich derselben am genausten anschloſs. Ich spannte einen feinen Faden über die Zeichnung und verschob denselben so lange, bis er sich den einzelnen Beobachtungspunkten am besten anzuschlieſsen schien, und diese sich gleichmäſsig darum gruppirten. Die auf solche Art gefundene gerade Linie wurde demnächst durch zwei Punkte an den Gränzen der angestellten Beobachtungen bestimmt, und diese beiden Punkte legte ich der folgenden Rechnung zum Grunde, als wenn sie unmittelbar durch Beobachtung gefunden wären.

Ich erhielt sonach für jede Durchfluſs-Oeffnung und jede Beobachtungsart zwei Werthe der Länge des Strahles zu zwei verschiedenen Druckhöhen gehörend. Hierauf berechnete ich aus den so gefundenen Werthen und zwar für alle unter übrigens gleichen Umständen angestellte Beobachtungsreihen nach der Methode der kleinsten Quadrate und unter Zugrundelegung des angegebenen Ausdrucks der beiden Constanten.

Ich will nur die Endresultate dieser Rechnungen hier mittheilen.

I. Wenn die Länge der Strahlen bis zur Auflösung in Tropfen gemessen wird:

A. bei senkrecht herabfallenden Strahlen

$$H = 857 \, . \, \varrho^2 + 13{,}5 \, . \, h\varrho.$$

B. bei horizontalen Strahlen

$$H = 282 \, . \, \varrho^2 + 19{,}0 \, . \, h\varrho.$$

Digitized by Google

C. bei senkrecht aufsteigenden Strahlen

$$H = 17{,}0 \, . \, h\varrho.$$

II. Wenn die Länge der Strahlen nur bis zu der Stelle gemeſsen wird, wo die Schwankungen einzutreten pflegen:

B. bei horizontalen Strahlen

$$H = 490 \, . \, \varrho^2 + 11{,}3 \, . \, h\varrho.$$

Die Verschiedenheit dieser Resultate kann nicht auffallen, sobald man auf die groſse Unsicherheit dieser Messungen Rücksicht nimmt. Eine irgend sichere Gränze für die Länge des zusammenhängenden oder des festen Theiles des Strahles giebt es nicht, und es ist daher auch sehr wahrscheinlich, daſs ich in den zu verschiedenen Zeiten angestellten Beobachtungen, von der Aufstellungsart des Apparates abgesehen, jene Gränze nach der jedesmaligen Disposition des Auges und der Beleuchtung verschieden geschätzt habe. Hierdurch erklärt es sich, daſs die zusammengehörigen Beobachtungen unter sich jedesmal besser übereinstimmten, als mit denen, die an anderen Tagen angestellt waren.

An denselben Ausdruck habe ich auch Savart's Beobachtungen anzuschlieſsen versucht, indem ich jedesmal die bei gleicher Aufstellungsart des Apparates mit beiden Durchfluſs-Oeffnungen gemachten acht Beobachtungen nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnete. Sie beziehen sich sämmtlich auf die Länge des herabfallenden Strahles und zwar bis zu der Stelle, wo die Auflösung in Tropfen erfolgt. Ich habe auch hier, wie in den vorstehenden Untersuchungen den Rheinländischen Zoll als Maaſs-Einheit eingeführt.

Die erste Aufstellung des Apparates begünstigte am meisten die Vibrationen, die zweite weniger, die dritte noch weniger und am wenigsten die vierte. Die Resultate sind bei der ersten Aufstellung:

$$H = 1033 \, . \, \varrho^2 + 11{,}0 \, . \, h\varrho$$

bei der zweiten:

$$H = 1161 \, . \, \varrho^2 + 13{,}5 \, . \, h\varrho,$$

Digitized by Google

bei der dritten:

$$H = 2485 . \varrho^2 + 14,4 . h\varrho,$$

und bei der vierten:

$$H = 2927 . \varrho^2 + 13,3 . h\varrho.$$

Diese Resultate weichen nicht gerade bedeutend von den aus meinen Beobachtungen hergeleiteten ab. Man darf vielleicht aus allen die Folgèrung ziehen, daſs der constante Factor des zweiten Gliedes von der Richtung des Strahles und von der Art der Aufstellung des Apparates ganz unabhängig ist, der Factor des ersten Gliedes dagegen um so gröſser wird, je mehr die Richtung des Strahles sich der der Schwere nähert, und je mehr alle Vibrationen vermieden werden.

Eine genügende Erklärung des ganzen Phänomens zu geben, bin ich nicht im Stande; es scheint aber, daſs die Spannung der Oberfläche des Wassers auch hier von groſsem Einflusse ist. Die Beziehung zu den Schallwellen, die Savart evident nachgewiesen hat, lassen dieses schon vermuthen, und die Formveränderungen der bereits abgerissenen Tropfen, welche die auffallende Knotenbildung veranlassen, bestätigen es sehr sicher. Das letzte Phänomen schlieſst sich auch an die Form-Veränderungen eines noch zusammenhängenden Strahles an, der aus dreiseitigen oder vierseitigen Oeffnungen tritt. Die Kraft, welche in diesem Falle die aus den Seiten vorspringenden Rippen wieder zurückzieht, und zwar mit solcher Gewalt, daſs statt ihrer tiefe Rinnen entstehn, kann wohl keine andere seyn, als die Spannung der elastischen Oberfläche.

Die Schwingungen dieser Oberfläche, die bei zunehmender Ausbildung endlich ein Zerreiſsen der Oberfläche und sonach die Trennung des Strahles in Tropfen verursachen, werden gewiſs um so mehr befördert, je weniger Steifigkeit der Strahl besitzt. Man darf wohl annehmen, daſs diese Steifigkeit theils dem Drucke proportional ist, unter dem der Strahl sich bildet oder h, theils aber auch dem Verhältnisse des Querschnittes zum Umfange des Strahles oder ϱ. Auf diese Weise erklärt sich die Zusammen-

setzung des zweiten Gliedes in dem gefundenen Ausdrucke. Das erste Glied dagegen, welches beim senkrecht aufsteigenden Strahle verschwindet, rechtfertigt sich vielleicht dadurch, daſs der Strahl, wenn er auch ohne Druck sich bildet, schon durch den Zusammmenhang der Wasserfäden auf eine gewisse Länge die Schwingungen der Oberfläche verhindert, und dieser Widerstand der Anzahl der Wasserfäden oder ϱ^2 proportional ist.

Berlin d. 30. Juli 1849.

III. *Ueber das Gleichgewicht von homogenen starren Körpern; von Hrn. W. Wertheim.*

(Schluſs der im vorigen Heft abgebrochenen Abhandlung.)

Hr. Cauchy hat gezeigt, daſs man die Navier'sche Grundhypothese durch eine allgemeinere Hypothese ersetzen kann. Statt anzunehmen, jeder vornehmste Zug oder Druck sey proportional der linearen Ausdehnung oder Zusammendrückung in Richtung der Kraft, kann man voraussetzen, er zerfalle in zwei Theile, von denen der eine der linearen Veränderung proportional gehe, während der andere proportional sey der kubischen Ausdehnung oder Verdichtung.

Seyen ω der vornehmste Zug oder Druck, ε die lineare Veränderung und v die entsprechende Volumsänderung, so setzen wir, daſs man habe:

$$\omega = k\varepsilon + Kv \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

wo k und K, für homogene Körper, zwei Constanten sind, die nur von der Natur der Substanz abhängen.

Denken wir uns einen Cylinder mit freier convexer Fläche, nur unterworfen an seinen Grundflächen einem Zuge oder Drucke, der ihn um die Gröſse δ verlängert oder verkürzt. Hr. Cauchy beweiſst nun, daſs man habe

$$v = \frac{k}{k+2K}\,\delta \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Macht man nach dem **Poisson**'schen Gesetz

$$v = \tfrac{1}{2}\,\delta \text{ so hat man } k = 2K$$

und substituirt man die letztere Gleichung in den allgemeinen Gleichungen, die man nach unserer Hypothese erhält, so fallen sie zusammen mit denen von **Poisson** und **Navier**.

Allein unsere Versuche zeigen, daſs man wirklich hat

$$v = \tfrac{1}{3}\,\delta$$

und folglich

$$k = K \quad . \quad . \quad . \quad (3); \qquad \omega = k(\delta + v) \quad . \quad . \quad (4)$$

Sey nun P' die Kraft, welche, auf die Flächeneinheit, an den beiden Grundflächen des Cylinders wirkt; dann hat man

$$P' = \tfrac{4}{3}\,k\delta \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

und wenn man wie gewöhnlich setzt:

$$\frac{P'}{\delta} = q, \text{ so hat man } k = \tfrac{3}{4}\,q \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

Sey nun dieser selbe Cylinder eingeschlossen in eine Büchse von unausdehnbarer Materie und einem inneren Durchmesser gleich dem des Cylinders, und sey P'' das Gewicht, welches, an der oberen Grundfläche des Cylinders wirkend, eine Verkürzung δ hervorbringt, so hat man $v = \delta$ und

$$P'' = 2k\delta \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

Sey endlich P''' eine Kraft, die gleichmäſsig auf die ganze Oberfläche des Cylinders wirkend, dieselbe δ proportionale Verkürzung hervorbringt, so hat man $v = 3\,\delta$ und

$$P''' = 4k\delta \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

Die Gleichungen (2) und (8) drücken folgende Gesetze aus.

Die kubische Zusammendrückbarkeit oder Ausdehnbarkeit ist gleich der linearen Zusammendrückbarkeit oder Ausdehnbarkeit.

Wenn ein Cylinder oder Prisma im Sinne seiner Länge gezogen wird, ist die Volumszunahme auf die Volumsein-

Digitized by Google

heit gleich einem Drittel der Verlängerung auf die Längeneinheit.

Die Verringerung der Gröſse des Querschnitts ist gleich zwei Dritteln, und die Verkürzung der Seite des Prismas gleich einem Drittel dieser Verlängerung.

Alle diese Gröſsen ändern das Zeichen, sobald der Cylinder im Sinne der Länge comprimirt wird.

Der Elasticitätscoëfficient ist gleich drei Vierteln des Verhältnisses zwischen der Kraft und der proportionalen Verlängerung oder Verkürzung.

Denken wir uns einen Cylinder oder ein Prisma comprimirt

1) an seinen beiden Grundflächen, während seine übrige Fläche frei ist;
2) an einer seiner Grundflächen und eingeschlossen in einer unausdehnbaren Büchse;
3) gleichmäſsig an seiner ganzen Oberfläche.

Die Kräfte, welche man anwenden müſste, um in diesen drei Fällen dieselbe Verkürzung im Sinne der Länge zu bewirken, werden sich verhalten wie $1 : \frac{3}{2} : 3$, und für eine selbe Kraft werden die Verkürzungen seyn wie $3 : 2 : 1$.

Diese Gesetze ergeben sich aus den Gleichungen, welche man erhält, wenn man die elastischen Körper als continuirliche Massen betrachtet.

Allein Hr. Cauchy hat auch bestimmt, was die Werthe von k und K seyen, wenn man die Körper als ein Haufwerk einer groſsen Anzahl Molecüle betrachtet.

In diesem Falle hat man die folgende Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} X\Delta + \frac{dP_1}{dz} + \frac{dP_2}{dy} + \frac{dP_3}{dx} &= 0 \\ Y\Delta + \frac{dQ_1}{dz} + \frac{dQ_2}{\;} + \frac{dQ_3}{dx} &= 0 \\ Z\Delta + \frac{dR_1}{dz} + \frac{dR_2}{dy} + \frac{dR_3}{dx} &= 0 \end{aligned}\right\} \quad (9)$$

Hierin sind X, Y, Z die algebraischen Projectionen der beschleunigenden Kraft, welche irgend ein Molecül solli-

Digitized by Google

citirt und Δ die Dichtigkeit der Materie. Die neun Gröſsen P_1, P_2 ... reduciren sich auf sechs, die folgende Werthe haben:

$$
\left.\begin{aligned}
P_1 &= R_3 = \left[(Q+G)\frac{d\zeta}{dx} + (Q+1)\frac{d\zeta}{dz}\right]\Delta \\
P_2 &= Q_3 = \left[(R+H)\frac{d\xi}{dy} + (R+G)\frac{d\xi}{dx}\right]\Delta \\
Q_1 &= R_2 = \left[(P+1)\frac{d\eta}{dz} + (P+H)\frac{d\eta}{dy}\right]\Delta \\
P_3 &= \left[(L+G)\frac{d\xi}{dx} + (R-G)\frac{d\eta}{dy} + (Q-G)\frac{d\zeta}{dz}\right]\Delta \\
Q_2 &= \left[(R-H)\frac{d\xi}{dx} + (M+H)\frac{d\eta}{dy} + (P-H)\frac{d\zeta}{dz}\right]\Delta \\
R_1 &= \left[(Q-J)\frac{d\xi}{dx} + (P-J)\frac{d\eta}{dy} + (N+J)\frac{d\zeta}{dz}\right]\Delta
\end{aligned}\right\} \quad (11)
$$

Die neun Gröſsen G, H, J, L, M, N, P, Q und R werden gegeben durch folgende Gleichungen

$$
\left.\begin{aligned}
G &= S\left[\pm \tfrac{1}{2} mr \cos^2\alpha \,\mathrm{f}(r)\right] \\
H &= S\left[\pm \tfrac{1}{2} mr \cos^2\beta \,\mathrm{f}(r)\right] \\
J &= S\left[\pm \tfrac{1}{2} mr \cos^2\gamma \,\mathrm{f}(r)\right] \\
L &= S\left[\tfrac{1}{2} mr \cos^4\alpha \, f(r)\right] \\
M &= S\left[\tfrac{1}{2} mr \cos^4\beta \, f(r)\right] \\
N &= S\left[\tfrac{1}{2} mr \cos^4\gamma \, f(r)\right] \\
P &= S\left[\tfrac{1}{2} mr \cos^2\beta \cos^2\gamma \, f(r)\right] \\
Q &= S\left[\tfrac{1}{2} mr \cos^2\gamma \cos^2\alpha \, f(r)\right] \\
R &= S\left[\tfrac{1}{2} mr \cos^2\alpha \cos^2\beta \, f(r)\right]
\end{aligned}\right\} \quad (12)
$$

in welchen zur Abkürzung gesetzt ist

$$f(r) = r\,\mathrm{f}'(r) - \mathrm{f}(r).$$

m ist die Masse eines Molecüls, r der gegenseitige Abstand zweier derselben, $f(r)$ eine unbekannte Function dieses Abstandes, und die Summe S erstreckt sich auf alle Molecüle, die in dem Wirkungskreis eines Molecüls liegen. Die Zeichen $+$ oder $-$ gelten, je nachdem die äuſsere Kraft eine Ausdehnung oder Zusammendrückung zu bewirken sucht.

Digitized by Google

Bei den homogenen Körpern kann man immer voraussetzen, die Molecüle seyen gleichmäſsig vertheilt in Bezug auf drei Ebenen, die parallel den Coordinat-Ebenen durch eins von ihnen gelegt sind. Man hat also:

$$G = H = J;\ L = M = N;\ P = Q = R \qquad (13)$$

und folglich wie es Hr. Cauchy zeigt

$$L = 3R \quad \ldots\ldots \quad (14)$$

Allein das Verhältniſs zwischen G und zwischen L und R hängt offenbar von der Natur der Function $f(r)$ ab; dieſs Verhältniſs wird also nicht *a priori* bestimmt werden können, muſs durch den Versuch bestimmt werden.

Damit die allgemeinen Gleichungen, zu welchen man gelangt, hier coincidiren mit denen, die man erhält, wenn man die Körper als stetige Massen betrachtet, muſs man setzen

$$k = 2(R + G)\Delta;\quad K = (R - G)\Delta \quad . \quad (15)$$

Wie wir gesehen, hat man nach der Theorie von Navier und Poisson

$$k = 2K, \text{ woraus } R + G = R - G.$$

Die Gröſse G muſs also gegen R zu vernachlässigen seyn; dieſs zieht eine groſse Anzahl Hypothesen über die Natur der Function $f(r)$ nach sich, Hypothesen, nach denen die Wirkungsweise dieser Kraft zu begreifen fast unmöglich ist.

Wie wir aber so eben bewiesen, hat man in Wahrheit $k = K$, also

$$2(R + G) = R - G$$

und

$$R = -3G \quad \ldots\ldots \quad (16)$$

Durch Combination der Gleichungen (12), (13) und (14) hat man:

$$S[\pm \tfrac{1}{2} mr\, f(r)] = 3G$$

und

$$S[\tfrac{1}{2} mr\, f(r)] = S[\tfrac{1}{2} mr (\cos^2\alpha + \cos^2\beta + \cos^2\gamma)^2 f(r)]$$
$$= 3L + 6R = 15R$$

und berücksichtigt man die Gleichung (16)

Digitized by Google

$$S[\tfrac{1}{2} m r f(r) = -15\, S[\pm \tfrac{1}{2} m r \mathrm{f}(r)]$$

und dieser Gleichung genügt man, wenn man setzt:

$$\mathrm{f}(r) = r^{-14}$$

Die Molecularkraft nimmt also ab, umgekehrt wie die vierzehnte Potenz der Entfernung.

Ueberdieſs haben wir

$$k = -\tfrac{4}{3} \Delta\, S[\pm \tfrac{1}{2} m r^{-13}]$$

Substituirt man die Gleichungen (13), (14) und (16) in den Gleichungen (10) und (11), so findet man:

$$\left.\begin{aligned} P_1 = R_3 &= \frac{k}{2}\left(\frac{d\zeta}{dx} + \frac{d\xi}{dz}\right) \\ P_2 = Q_3 &= \frac{k}{2}\left(\frac{d\xi}{dy} + \frac{d\eta}{dx}\right) \\ Q_1 = R_2 &= \frac{k}{2}\left(\frac{d\eta}{dz} + \frac{d\zeta}{dy}\right) \end{aligned}\right\} \quad (19)$$

$$\left.\begin{aligned} P_3 &= k\left(2\frac{d\xi}{dx} + \frac{d\eta}{dy} + \frac{d\zeta}{dz}\right) \\ Q_2 &= k\left(\frac{d\xi}{dx} + 2\frac{d\eta}{dy} + \frac{d\zeta}{dz}\right) \\ R_1 &= k\left(\frac{d\xi}{dx} + \frac{d\eta}{dy} + 2\frac{d\zeta}{dz}\right) \end{aligned}\right\} \quad (20)$$

und wenn man diese Werthe in den Gleichungen (9) substituirt, unter Erwägung, daſs:

$$v = \frac{d\xi}{dx} + \frac{d\eta}{dy} + \frac{d\zeta}{dz}$$

so erhält man die allgemeinen Gleichungen der Bewegung

$$\left.\begin{aligned} X + \frac{2k}{\Delta}\left[\tfrac{1}{4}\left(\frac{d^2\xi}{dx^2} + \frac{d^2\xi}{dy^2} + \frac{d^2\xi}{dz^2}\right) + \tfrac{3}{4}\frac{dv}{dx}\right] &= \frac{d^2\xi}{dt^2} \\ Y + \frac{2k}{\Delta}\left[\tfrac{1}{4}\left(\frac{d^2\eta}{dx^2} + \frac{d^2\eta}{dy^2} + \frac{d^2\eta}{dz^2}\right) + \tfrac{3}{4}\frac{dv}{d\eta}\right] &= \frac{d^2\eta}{dt^2} \\ Z + \frac{2k}{\Delta}\left[\tfrac{1}{4}\left(\frac{d^2\zeta}{dx^2} + \frac{d^2\zeta}{dy^2} + \frac{d^2\zeta}{dz^2}\right) + \tfrac{3}{4}\frac{dv}{dz}\right] &= \frac{d^2\zeta}{dt^2} \end{aligned}\right\} \quad (21)$$

in denen für den Fall des Gleichgewichts der zweite Theil gleich Null wird.

Diese Gleichungen können wir nun auf mehre, schon von Poisson, Lamé und Clapeyron behandelte, be-

sondere Fälle anwenden, und wir wollen darunter diejenigen auswählen, die wegen ihrer Anwendung wichtig sind.

Gleichgewicht eines elastischen Fadens.

Sey P' die Spannung eines homogenen elastischen Fadens in jedem seiner Punkte, δ die Ausdehnung seines Elements ds vermöge dieser Kraft, so hat man allgemein [1])

$$\delta = \frac{d\xi}{dx}\frac{dx^2}{ds^2} + \frac{d\eta}{dy}\frac{dy^2}{ds^2} + \frac{d\zeta}{dz}\frac{dz^2}{ds^2}$$

$$+ \left(\frac{d\xi}{dy} + \frac{d\eta}{dx}\right)\frac{dx\,dy}{ds^2} + \left(\frac{d\xi}{dz} + \frac{d\zeta}{dx}\right)\frac{dx\,dz}{ds^2} + \left(\frac{d\eta}{dz} + \frac{d\zeta}{dy}\right)\frac{dz\,dy}{ds^2}$$

Allein wir haben

$$P_1 = P'\frac{dx\,dz}{ds^2};\ P_2 = P'\frac{dy\,dx}{ds^2};\ Q_1 = P'\frac{dy\,dz}{ds^2}$$

und mit Rücksicht auf die Gleichungen (19)

$$k\delta = k\left(\frac{d\xi}{dx}\frac{dx^2}{ds^2} + \frac{d\eta}{dy}\frac{dy^2}{ds^2} + \frac{d\zeta}{dz}\frac{dz^2}{ds^2}\right)$$

$$+ 2P'\left(\frac{dx^2\,dy^2 + dx^2\,dz^2 + dy^2\,dz^2}{ds^4}\right)$$

Ebenso haben wir die Gleichungen

$$P_3 = P'\frac{dx^2}{ds^2};\quad Q_2 = P'\frac{dy^2}{ds^2};\quad R_1 = P'\frac{dz^2}{ds^2}.$$

Durch Combination dieser letzten Gleichungen mit denen (20) findet man:

$$\frac{d\xi}{dx} = \frac{P'}{k}\left(\frac{3dx^2 - dy^2 - dz^2}{4\,ds^2}\right)$$

$$\frac{d\eta}{dy} = \frac{P'}{k}\left(\frac{-dx^2 + 3dy^2 - dz^2}{4\,ds^2}\right)$$

$$\frac{d\zeta}{dz} = \frac{P'}{k}\left(\frac{-dx^2 - dy^2 + 3dz^2}{4\,ds}\right)$$

und indem man substituirt

$$k\delta = P'\left[\tfrac{3}{4}\left(\frac{dx^4 + dy^4 + dz^4}{ds^4} + \tfrac{3}{2}\left(\frac{dx^2\,dy^2 + dx^2\,dz^2 + dy^2\,dz^2}{ds^4}\right.\right.\right.$$

$$= \tfrac{3}{4}P'.$$

Somit kommt man auf die Gleichung (5) zurück.

1) Poisson, *Mém. de l'acad. des Scienc. T. VIII. p.* 429.

Digitized by Google

Gleichgewicht eines Cylinders mit ebenen Grundflächen.

Gesetzt der elastische Körper sey ein hohler Cylinder mit ebenen Grundflächen; nennen wir nun:

r und r' die Radien der Innen- und Aufsenwand,

p und p' die Ueberschüsse des inneren und äufseren Drucks über den der Atmosphäre,

h die innere Höhe des Cylinders,

$u = \pi r^2 h$ sein inneres Volum,

Δ die Aenderung dieses Volums,

c die kubische Zusammendrückbarkeit der Substanz des Cylinders

und setzen $m = \frac{r^2}{r'^2 - r^2}$.

Sey ϱ der Radius irgend eines Punktes des Cylinders unter bloſsem Druck der Atmosphäre, und gesetzt er werde zu $\varrho + \varrho\varphi$ unter Wirkung der Kräfte p und p', so werden wir haben

$$\varrho^2 = x^2 + y^2;\ \xi = \varphi x,\ \eta = \varphi y,\ \zeta = \varphi z.$$

Substituirt man in den Gleichungen (21) die Werthe von

$$v,\ \frac{d^2\zeta}{dx^2},\ \frac{d^2\eta}{dy^2},\ \frac{d^2\xi}{dz^2}$$

und integrirt, so findet man

$$\varphi = \alpha + \frac{\beta}{\varrho^2} \text{ und } v = \gamma + 2\alpha$$

in welchen die Werthe der drei Constanten α, β, γ zu bestimmen bleiben.

Zum Gleichgewicht der beiden convexen und der beiden ebenen Flächen des Cylinders haben wir die Gleichungen

$$p + k\left(3\alpha - \frac{\beta}{r^2} + \gamma\right) = 0 \quad . \quad . \quad . \quad (a)$$

$$p' + k\left(3\alpha - \frac{\beta}{r'^2} + \gamma\right) = 0 \quad . \quad . \quad . \quad (b)$$

$$pm - p'(m+1) - 2k(\alpha + \gamma) = 0 \quad (c)$$

woraus

$$\alpha = \gamma = \frac{pr^2 - p'r'^2}{4k(r'^2 - r^2)},\quad \beta = \frac{(p - p')r^2 r'^2}{k(r'^2 - r^2)}$$

$$\varphi = \frac{\varrho^2(pr^2 - p'r'^2) + 4(p - p')r^2 r'^2}{4k(r'^2 - r^2)};$$

Digitized by Google

für $\varrho = r$

$$\varphi = \frac{1}{4k}[pm - p'(m+1) + 4(p-p')(m+1)]$$

und weil wir nach der Gleichung (3) haben $c = \frac{1}{k}$ findet man:

$$\Delta u = uc \left\{ \tfrac{3}{4}[pm - p'(m+1)] + 2(p-p')(m+1) \right\} \quad (22)$$

Denken wir uns nun statt eines Cylinders mit ebenen Grundflächen eine Röhre, die an einem ihrer Enden unveränderlich befestigt ist und am anderen eine weitere Tubulatur trägt, und diene diese Röhre, gefüllt mit Flüssigkeit oder Gas, zur Fortpflanzung eines Drucks in das Innere eines geschlossenen Behälters.

Bis auf die Gleichung (c) wird man dieselben Gleichungen haben wie im frühern Fall. Denn der äuſsere Druck wirkt nur noch auf die convexe äuſsere Fläche und der innere Druck, welcher, statt die Röhre zu verlängern, sie im Sinne ihrer Axe zu comprimiren strebt, wirkt auf den ganzen Querschnitt des soliden Theils der Röhre.

Statt der Gleichung (c) hat man also die folgende

$$p + 2k(\alpha + \gamma) = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (d)$$

Combinirt man diese mit den Gleichungen (a) und (b), so findet man:

$$\alpha = \frac{1}{4k}\left[\frac{2(p-p')r'^2}{r'^2 - r^2} - p\right]$$

$$\gamma = -\frac{1}{4k}\left[\frac{2(p-p')r'}{r'^2 - r^2} + p\right]$$

Bei den Versuchen, bei denen wir diese Rechnung anwenden werden, ist die Röhre von auſsen nur dem atmospärischen Druck unterworfen; wir haben also $p' = 0$ und

$$\alpha = \frac{p}{4k}\left(\frac{r'^2 + r^2}{r'^2 - r^2}\right); \quad \beta = \frac{p}{k}\left(\frac{r^2 r'^2}{r'^2 - r^2}\right)$$

$$\gamma = -\frac{p}{4k}\left(\frac{3r'^2 - r^2}{r'^2 - r^2}\right); \quad \varphi = \frac{p}{4k}\,\frac{\varrho^2(r'^2 + r^2) + 4r^2 r'^2}{(r'^2 - r^2)\varrho^2}$$

für $\varrho = r$

$$\varphi = \frac{p}{4k}(6m + 5) \text{ und } \Delta u = ucp\left(\frac{5}{2}m + \frac{7}{4}\right) \quad (23)$$

Digitized by Google

Ist die Röhre graduirt, so werden wir für u die innere Capacität eines Grades nehmen können; $u + \Delta u$ wird dann seine Capacität unter Wirkung der Kraft p seyn, und da u, c, m gewöhnlich sehr kleine Gröſsen sind, wird Δu auch sehr klein bleiben, selbst für beträchtliche Werthe von p.

Bemerken wir noch, daſs wenn man die innere Capacität des Cylinders verschwinden läſst, indem man $r = 0$ setzt, alsdann seyn wird, für

den Cylinder mit ebenen Grundflächen $p = 0$ und $\gamma = -\frac{p'}{4k}$

die Röhre . . . . $p' = 0$ und $\gamma = -\frac{3p}{4k}$

identische Resultate nach den Gleichungen (5) und (8)

Gleichgewicht einer Kugel.

Seyen

$C = \frac{1}{k}$ die kubische Zusammendrückbarkeit der Substanz der Kugel,

R und R' die Radien der Innen- und Auſsenwand,

P und P' die Gröſsen, um welche die auf diese beiden Flächen wirkenden Drucke den atmosphärischen Druck übertreffen,

$V = \frac{4}{3}\pi R^3$ die innere Capacität der Kugel unter dem atmosphärischen Druck,

ΔV die Aenderung dieser Capacität in Folge der Wirkung der Kräfte P und P' und setzen wir $N = \frac{R^3}{R'^3 - R^3}$.

Sey ϱ der Radius irgend eines Punktes im vollen Theil der Kugel; wenn er nach der Gestaltveränderung zu $\varrho + \varrho\varphi$ wird, so haben wir:

$$\xi = \varphi x, \quad \eta = \varphi y, \quad \zeta = \varphi z, \quad \varrho^2 = x^2 + y^2 + z^2.$$

Durch Substitution dieser Werthe in den Gleichungen (21) kommt

$$\frac{d^2\varphi}{d\varrho^2} + \frac{4\,d\varphi}{\varrho\,d\varrho} = 0$$

woraus durch Integration

$$\varphi = \gamma + \frac{\beta}{\varrho^3} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (a)$$

Digitized by Google

Für die beiden Flächen hat man:

$$P + 2k\left(2\gamma - \frac{\beta}{R^3}\right) = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (b)$$

$$P' + 2k\left(2\gamma - \frac{\beta}{R'^3}\right) = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (c)$$

und folglich

$$\beta = \frac{(P - P')\,R^3 R'^3}{2k(R'^3 - R^3)} \qquad \gamma = \frac{PR^3 - P'R'^3}{4k(R'^3 - R^3)}$$

$$\varphi = \frac{\varrho^3(PR^3 - P'^3 R'^3) + 2(P - P')\,R^3 R'^3}{4k\,(R'_3 - R^3)\,\varrho^3}$$

für $\varrho = r$

$$\varphi = \frac{1}{4k}\,[PN - P'(N+1) + 2(P - P')(N+1)]$$

und (24)

$$\Delta V = \tfrac{3}{4} C V\,[PN - P'(N+1) + 2(P - P')(N+1)]$$

für eine volle Kugel hat man

$$R = 0,\ P = 0 \text{ und } \varphi = -\frac{P'}{4k}$$

was mit der Gleichung (8) übereinkommt.

Wir werden uns dieser Gleichungen bedienen können, um die kubische Zusammendrückbarkeit der Piëzometer zu bestimmen, die Hr. Regnault bei seinen Untersuchungen über die Compressibilität der Flüssigkeiten angewandt hat.

Jeder dieser Versuche besteht aus drei Beobachtungen, gemacht: 1) unter dem innern Druck, 2) unter dem äuſseren Druck, 3) unter dem innern und äuſseren Druck zugleich.

Der äuſsere Druck wirkt nur auf die Auſsenwand des Piëzometers, während der innere Druck zugleich auf die Innenwand dieses Instruments und auf die Innenwand und den Scheitel der zur Messung der Volumsänderungen dienenden graduirten Röhre wirkt.

Seyen also: α . . . die innere Capacität von 1 Grad der Röhre; c . . . die kubische Zusammendrückbarkeit der Substanz; r und r' . . . die Radien der Innen- und Auſsenwand; μ . . . die Zusammendrückbarkeit der in den Piëzometern enthaltenen Flüssigkeit; h, h', h'' . . die Verände-

Digitized by Google

rungen im Stande der flüssigen Säule bei diesen drei Beobachtungen, ω, ω', ω''.. die scheinbaren Volumsveränderungen der Flüssigkeit, so hat man:

$$\omega = h\alpha\left[1 + cP\left(\frac{5}{2}m + \frac{7}{4}\right)\right]$$
$$\omega' = h'\alpha$$
$$\omega'' = h''\alpha\left[1 + cP\left(\frac{5}{2}m + \frac{7}{4}\right)\right]$$

und

für $P' = 0$. für $P = 0$.

$$\Delta V = \frac{CPV}{4}(9N + 6); \quad \Delta V' = -\frac{CP'V}{4}9(N + 1);$$

für $P = P'$.

$$\Delta V'' = -\frac{3CPV}{4}$$

woraus

$$\Delta V = \Delta V'' - \Delta V'.$$

Allein wenn man nur auf den absoluten Werth dieser Gröſsen Rücksicht nimmt

$$\omega = \mu PV + \Delta V, \quad \omega' = \Delta V', \quad \omega'' = \mu PM - \Delta V'',$$

mithin

$$\left.\begin{aligned} \omega &= \omega' + \omega'' \\ C &= \frac{1}{PV}\,\frac{4}{9}\,\frac{\omega'}{N+1} \\ \mu &= \frac{1}{PV}\left(\omega'' + \frac{1}{3}\,\frac{\omega'}{N+1}\right) \end{aligned}\right\} \quad (26)$$

und durch Substitution der Werthe von ω, ω', ω''

$$\left.\begin{aligned} c &= \frac{h' + h'' - h}{-h'')\left(\frac{5}{2}m + \frac{7}{4}\right)} \\ C &= \frac{\alpha}{PV}\left[\frac{4}{9}\,\frac{h'}{N+1}\right] \\ \mu &= \frac{\alpha}{PV}\left[\frac{h'h''}{h - h'} + \frac{1}{3}\,\frac{h'}{N+1}\right] \end{aligned}\right\} \quad (27)$$

Die Gleichungen (26) sind anwendbar, sobald man im Voraus den Werth von c kennt; die erste dieser Gleichungen dient dann zur Controle der Genauigkeit der Versuche. Wir werden uns der zweiten bedienen (welche dieselbe

Digitized by Google

bleibt in den Gleichungen (26) und (27)) um die kubische Zusammendrückbarkeit des Kupfers und Messings zu bestimmen, aus denen die beiden sphärischen Piëzometer des Hrn. Regnault angefertigt waren..

In der folgenden Tafel ist

P der auf die Aufsenwand des Piëzometers wirkende Druck, in Atmosphären,

$\alpha' = \frac{h'}{P}$ die Niveau-Veränderung in Graden für jeden Druck, zurückgeführt auf den Druck von einer Atmosphäre,

C die kubische Zusammendrückbarkeit der Substanz.

Wir haben also

$$C = \frac{\alpha}{V} \frac{4}{9} \frac{\alpha'}{N+1}.$$

Tafel XII. — Kupferne Kugel.

$V = 109^{cc.},11$; $N = 12{,}592$; $\frac{\alpha}{V} = 0{,}00000\,6947$.

P.	α'.	C.
2,8017	5,762	0,00000 13089
4,3687	5,821	0,00000 13223
5,6753	5,906	0,00000 13416
6,4507	5,912	0,00000 13430
7,8206	6,043	0,00000 13728
	Mittel	0,00000 13377.

Allein wir haben

$$k = \frac{1}{C}, \quad q = \frac{4}{3} k \quad \text{also} \quad q = \frac{4}{3} \frac{1}{C}$$

und daraus ergiebt sich

$k = 747552$ Atmosphären auf d. □ Centm.
$= 769978$ Kilogrm. auf. d. □ Centm.

und

$q = \frac{4}{3} k = 10266$ Kilogr. auf d. □ Mllm.

Die Verlängerungsversuche gaben für angelassenes Kupfer [1])

$$q = 10519.$$

1) *Ann. de chim. et de phys. Ser. III. T. XII. p.* 421. (Ann. Ergänzb. II, S. 36.)

Nach der ältern Formel hat man

$$q = \tfrac{5}{2}k,\; k = \frac{3}{5}\,\frac{1}{C} \;\text{ also }\; q = \frac{3}{2}\,\frac{1}{C}$$

und dieſs giebt $q = 11550$, einen viel zu groſsen Werth, wie schon Hr. Regnault bemerkt hat.

Der mittlere Coëfficient, den wir so eben aus den Compressionsversuchen herleiteten, ist noch ein wenig kleiner als der, welcher sich aus der Verlängerung ergiebt. Dieſs muſs so seyn, denn in obiger Tafel wachsen die Werthe von a' und C mit dem Druck, und dieſs beweist, daſs kleine bleibende Formveränderungen stattfanden. Berechnet aus dem ersten dieser Werthe, welcher einem so kleinen Drucke entspricht, daſs diese Formveränderungen noch unmerklich sind, so hat man:

$$q = 10492$$

einen Werth, der fast mit dem des durch Verlängerung gefundenen Coëfficienten übereinstimmt.

Tafel XIII. — Messingene Kugel.

$V = 102^{cc.},71$; $N = 13,122$; $\frac{\alpha}{V} = 0,00000\,7380$.

P.	a'.	C.
1,5834	6,357	0,00000 14765
2,4282	6,349	0,00000 14746
3,2233	6,433	0,00000 14942
4,0229	6,407	0,00000 14881
4,7319	6,358	0,00000 14767
5,5731	6,377	0,00000 14811
6,3860	6,329	0,00000 14700
7,1857	6,312	0,00000 14660
8,4369	6,355	0,00000 14760
9,1515	6,391	0,00000 14844
	Mittel	0,00000 14788.

Das Mittel giebt

$k = 676224$ Atmosphären pro □Centm.

$= 696511$ Kilogrm. pro □Centm.

$q = 9286,8$ Kilogrm. pro □Mllm.

Durch Verlängerung wurde an einem Draht von Berliner Messing gefunden [1])

1) *Ann. de chim. et de phys. Ser. III. T. XII. p.* 598. (Ann. Ergänzbd. II, S. 89.)

Digitized by Google

$$q=9277$$

und die alte Formel giebt

$$q=10477{,}6.$$

Gleichgewicht eines Cylinders mit halbkugelförmigen Grundflächen.

Seyen

C die Zusammendrückbarkeit der Substanz,

P und P' der innere und der äuſsere Druck,

R und R' der innere und der äuſsere Radius des cylindrischen Theils,

R_1 und R'_1 der innere und der äuſsere Radius des kugelförmigen Theils,

$M=\frac{R_2}{R'_2-R^2}$, $N=\frac{R_1^3}{R'^3_1-R^3}$,

U und V die inneren Capacitäten dieser beiden Theile,

$W=U+V$ die totale Capacität des Behälters,

ferner: c, r, r', m, u, α, h, h', h'' ω, ω', ω'', a, a', a'' u. μ. wie zuvor, so findet man durch Combination der Gleichungen (22) und (24)

$$A\,W=\frac{3}{4}C\Big\{U[PM-P'(M+1)+\frac{8}{3}(P-P')(M+1)]\\ +V[PN-P'(N+1)+2(P-P')(N+1)]\Big\} \qquad (28)$$

Die Werthe von ω, ω', ω'' sind gegeben durch die Gleichungen (25) und man hat für $P'=0$:

$$\Delta W=\frac{3}{4}CP\left[U\left(\frac{11M+8}{3}\right)+V(3N+2)\right]$$

für $P=0$:

$$\Delta W'=-\frac{3}{4}CP'\left[U\frac{11}{3}(M+1)+3V(N+1)\right]$$

für $P=P'$

$$\Delta W''=-\frac{3}{4}CPW$$

woraus

$$\Delta W=\Delta W''-\Delta W'.$$

Man hat

$$\omega=\mu PW+\Delta W;\quad \omega'=\Delta W';\quad \omega''=\mu PW-\Delta W''$$

Mithin, wenn man nur die absoluten Werthe dieser Gröſsen nimmt:

$$\left.\begin{aligned} \omega &= \omega' + \omega'' \\ C &= \frac{1}{P}\left[\frac{4\omega'}{11\,U(M+1)+9\,V(N+1)}\right. \\ \mu &= \frac{1}{P}\left[\frac{\omega''}{W} + \frac{3\omega'}{11\,U(M+1)+9\,V(N+1)}\right] \end{aligned}\right\} (29)$$

und indem man die Werthe von ω, ω', ω'' substituirt

$$\left.\begin{aligned} c &= \frac{1}{P}\,\frac{h'+h''-h}{(h-h'')\,(\frac{5}{2}m+\frac{7}{4})} \\ C &= \frac{\alpha}{P}\left[\frac{4h'}{11\,U(M+1)+9\,V(N+1)}\right] \\ \mu &= \frac{\alpha}{P}\left[\frac{h'h''}{W(h-h'')} + \frac{3h'}{11\,U(M+1)+9\,V(N+1)}\right] \end{aligned}\right\} (30)$$

Um die Zusammendrückbarkeit des von Hrn. Regnault angewandten Behälters von gewöhnlichem Glase zu finden, hat man:

$$C = \frac{4\alpha a'}{11\,U(M+1)+9\,V(N+1)}.$$

Tafel XIV. — Cylinder von gewöhnlichem Glase, mit hemisphärischen Grundflächen.

$U = 75,459$ $W = 80,631$ $N = 2,2626$
$V = 5,172$ $M = 3,6264$ $\alpha = 0,00075801.$

P.	*a'.*	*C.*
2,53676	3,006	0,00000 22831
3,31144	3,027	0,00000 22991
4,64252	3,004	0,00000 22816
5,96012	3,010	0,00000 22862
6,77075	3,006	0,00000 22831
7,57360	3,032	0,00000 23029
8,57710	3,026	0,00000 22983
9,34590	3,007	0,00000 22839
10,48480	3,014	0,00000 22892
	Mittel	0,00000 22897.

$k = 436738$ Atmosphären pro □ Centm.
$= 449840$ Kilogrm. pro □ Centm.
$q = 5997,9$ Kilogrm. pro □ Millm.

Digitized by Google

Die Verlängerungsversuche gaben für das feine Sodaglas [1]).

$$q = 6040.$$

Die ältere Formel giebt

$$q = 6747{,}6.$$

Hr. **Oersted** hat zur Prüfung der Richtigkeit der Formel, mittelst deren man die wahre Zusammendrückbarkeit einer Flüssigkeit aus ihrer scheinbaren ableitet, einen Versuch gemacht [2]). Nachdem er die scheinbare Zusammendrückbarkeit des Wassers in einem gläsernen Piëzometer bestimmt hat, nimmt er statt des letzteren eine bleierne Flasche. Indem er sich dabei des von **Tredgold** bestimmten Elasticitätscoëfficienten des Bleies bedient, findet er, daſs man in diesem Metall eine negative scheinbare Zusammendrückbarkeit d. h. eine scheinbare Ausdehnung erhalten müſste. Allein der Versuch gab ihm eine Zunahme der scheinbaren Zusammendrückbarkeit von zwei Millionteln des Wasservolums, und daraus schlieſst er, daſs die Substanz der Hülle ohne Einfluſs sey auf die scheinbare Zusammendrückbarkeit der Flüssigkeit.

Allein wir sahen soeben, daſs die kubische Zusammendrückbarkeit des gewöhnlichen Glases 0,00000 22897 ist; der Elasticitätscoëfficient des reinen Bleis ist in runder Zahl = 1800 Kilogrm. pro □Millm., woraus für das Blei $C = 0{,}00000\,76297$ und zwar für den Druck von 1 Atmosphäre auf das □Centm. Die Versuche wurden zugleich bei äuſserem und innerem Druck angestellt, und zurückgeführt auf die Einheit des Drucks und des Volums, hat man die scheinbare Zusammendrückbarkeit $\omega'' = \mu - \frac{3}{4}C$, also für das Piëzometer

von Glas $\omega'' = \mu - 0{,}00000\,17172$

von Blei $\omega'' = \mu - 0{,}00000\,57222$.

1) *Ann. de chim. et de phys. Ser. III. T. XIX. p.* 137 (Ann. Ergänzbd. II. S. 115.)

2) *Ann. de chim. et de phys. Ser. II. T. XXXVIII. p.* 327. (Ann. Bd. XII. S. 513 und Bd. XXXI. S. 361.)

Digitized by Google

Die scheinbare Zusammendrückbarkeit müſste also in dem gläsernen Piëzometer beinahe 4 Milliontel gröſser seyn als in dem bleiernen, und dieser Unterschied würde noch viel kleiner seyn, wenn das Piëzometer des Hrn. Oersted von Krystallglas, und das Blei frei von Legirungen gewesen wäre.

Man sieht, daſs in diesem Fall der Widerspruch zwischen Formel und Erfahrung klein genug ist, um irgend einer Fehlerquelle, z. B. einer bleibenden Entstaltung der Flasche, zugeschrieben zu werden.

Leicht wird es seyn, alle übrigen Aufgaben über das Gleichgewicht starrer Körper in eben der Weise zu behandeln.

Von der Schallgeschwindigkeit.

Der in den Gleichungen (21) enthaltene Coëfficient v ist bekanntlich der Ausdruck der Schallgeschwindigkeit in einer unbegränzten Masse oder in einer Kugel; man hat also:

$$v=\sqrt{\frac{2k}{\varDelta}}=\sqrt{\frac{3q}{2\varDelta}}.$$

Sey v_1 die Schallgeschwindigkeit in einem elastischen Faden oder Stabe; mittelst der Bewegungs-Gleichungen und bei Berücksichtigung der Gleichung (5) findet man

$$v_1=\sqrt{\frac{P}{\delta\varDelta}}=\sqrt{\frac{q}{\varDelta}}.$$

Die Schallgeschwindigkeit in einer Kugel oder einer unbegränzten Masse verhält sich zu der in einem Faden oder Stabe von derselben Substanz wie $\sqrt{\frac{3}{2}}:1$.

Alle diese Entwickelungen wurden unter der Voraussetzung gemacht, daſs die Gleichung (3) für alle starren Körper strenge gültig sey. Allein abgesehen von den Effecten des Anlassens und der unvollkommenen Homogenität der Körper, mit welchen wir arbeiten konnten, ist es möglich, daſs diese Gleichung nach der Natur der Substanz geringe Modificationen erleide.

Digitized by Google

Da δ und v in jedem Falle durch den Versuch gegeben sind, so findet man mittelst der Gleichung (2) das Verhältniſs zwischen K und k.

Bei meinen Versuchen mit Messing ist K immer etwas gröſser als k. Im Allgemeinen hat man:

$$v^2 = \frac{k+K}{\Delta}, \quad v_1{}^2 = \frac{k(k+3K)}{\Delta(k+2K)}.$$

Allein es bedarf noch anderer Versuche um zu ermitteln, ob dergleichen Unterschiede in allen Körpern und bei allen Temperaturen vorhanden seyen und ob sie den Widerspruch zu erklären vermögen, den man bei einem und demselben Stabe zwischen den durch Schwingungen und den durch Verlängerung erhaltenen Geschwindigkeiten findet. In diesem Falle würde die Hypothese von einer Beschleunigung des Schalls durch die bei den Schwingungen erzeugte Wärme unnöthig. Diese Aufgabe wird Gegenstand anderer Untersuchungen seyn, bei welchen ich dieselben Grundsätze auch auf das Studium des Gleichgewichts und der Bewegung von Flüssigkeiten und Gasen anzuwenden suchen werde [1]).

IV. *Ueber die tägliche Veränderung der magnetischen Declination auf St. Helena; von Hrn. Oberst-Lieutenant Edward Sabine.*

(*Philosoph. Transact. f.* 1847 *pt. I. p.* 51.)

Längst bekannt ist, daſs in Europa das Nord-Ende (d. h. das gen Norden sich richtende Ende) eines horizontal aufgehängten Magnets von der Nacht an bis zwischen 7 und 8 Uhr Morgens nach *Osten* wandert und dann eine entgegengesetzte Bewegung einschlägt oder nach *Westen* zurückgeht. Neuere Beobachtungen haben gezeigt, daſs auch in Nord-Amerika und

1) Vergl. die Abhandlung des Hrn. Clausius in diesen Annalen Bd. 76. S. 46. P.

überhaupt unter mittleren Breiten auf der nördlichen Hemisphäre eine ähnliche Bewegung zu denselben Stunden der örtlichen Zeit stattfindet.

Seit einigen Jahren ist auch bekannt und durch spätere Beobachtungen bestätigt, daſs auf der südlichen Hemisphäre unter mittleren Breiten das Nord-Ende des Magnets sich in entgegengesetzter Richtung bewegt, d. h. bis etwa 8 Uhr Morgens nach *Westen* geht, und darauf nach *Osten* zurückkehrt.

Aus der Entgegengesetztheit, welche sonach in der Bewegung auf beiden Hemisphären unter denselben Meridianen zu denselben Stunden stattfindet, schien sich der nicht unwahrscheinliche Schluſs zu ergeben, daſs die diese Bewegungen bedingenden Ursachen, worin sie auch bestehen mögen, einander an gewissen intermediären Punkten eines jeden Meridians aufheben und somit die tägliche Variation verschwinde. Es entstand hiedurch die Frage, ob die diese Punkte unter verschiedenen Meridianen verbindende Linie zusammenfalle entweder mit dem geographischen Aequator oder mit dem magnetischen Aequator oder mit einer der isodynamischen Linien.

Das Problem, zu dessen Lösung die Beobachtung sonach aufgefordert ward, ist von Hrn. Arago mit solcher Klarheit in dem *Annuaire* von 1836 ausgesprochen worden, daſs es erlaubt seyn mag, seine eigene Worte anzuführen:

„*Dans l'hémisphère nord, la pointe d'une aiguille horizontale aimantée, qui se tourne vers le nord, marche, de l'est à l'ouest, depuis* $8\frac{1}{4}^{h}$ *du matin jusqu'à* $1\frac{1}{4}^{h}$ *après midi; de l'ouest à l'est, depuis* $1\frac{1}{4}^{h}$ *après midi jusqu'au lendemain matin. Dans l'hémisphère sud, la pointe tournée vers le nord marche de l'ouest à l'est, depuis* $8\frac{1}{4}^{h}$ *du matin jusqu'à* $1\frac{1}{4}^{h}$ *après midi; c'est précisement l'opposé du mouvement qu'effectue, aux mêmes heures, dans nôtre hémisphère, la même pointe nord.*“

„*Supposons qu'un observateur partant de Paris s'avance vers l'équateur. Tant qu'il sera dans nôtre hémisphère, la pointe nord de son aiguille effectuera tous les matins un*

Digitized by Google

mouvement vers l'occident; dans l'hémisphère opposé la pointe nord de cette même aiguille éprouvera tous les matins un mouvement vers l'orient. Il est impossible que ce passage du mouvement occidental au mouvement oriental se fasse d'une manière brusque; il y a nécéssairement entre la zone ou s'observe le premier de ces mouvements, et celle où s'opère le second, une ligne où, le matin, l'aiguille ne marche ni à l'orient, ni à l'occident, c'est-à-dire reste stationaire."

„*Une semblable ligne ne peut pas manquer d'exister; mais où la trouver? Est-elle l'équateur magnetique, l'équateur terrestre ou bien quelque courbe d'égale intensité?*"

In dem neueren Werk des Hrn. v. Humboldt (*Kosmus I.* 190) wird diese Frage auch berührt und das Problem fast in denselben Worten angegeben. Nachdem von der Entgegengesetztheit der Bewegung in beiden Hemisphären gesprochen worden, bemerkt Hr. v. Humboldt, daſs man mit Recht zu dem Glauben geführt werde, es müsse, wahrscheinlich zwischen dem terrestrischen und magnetischen Aequator, eine Gegend auf der Erde geben, in welcher keine stündliche Veränderung der Declination vorhanden sey. Diese vierte Curve, welche man die Curve keiner Bewegung oder vielmehr *die Linie ohne stündliche Veränderung der Declination* nenne könne, sey bisjetzt noch nicht aufgefunden.

Bei der Auswahl der Stationen, wo im Jahre 1840 auf Anordnung der Britischen Regierung und der Ostindischen Compagnie magnetische Observatorien errichtet wurden, ward die Lösung dieses Problems nicht übersehen. Singapore liegt dicht am terrestrischen Aequator, es eignet sich daher gut zur Prüfung der Vermuthung des Herrn Arago; es liegt auch nicht weit von der Linie ohne Neigung und deſshalb lieſs sich erwarten, daſs es, wenigstens einigermaſsen, die mit einer solchen Lage verknüpften Eigenthümlichkeiten zeigen werde. Eine etwas andere als die insgemein in Frankreich herrschende Betrachtungsweise des magnetischen Systems der Erdkugel veranlaſste in England

die

Digitized by Google

die Meinung, daſs wahrscheinlich eine andere Linie als die von Hrn. Arago vermuthete, in dieser Beziehung die Scheidelinie beider Hemisphären sey, und daſs die Erscheinungen der täglichen Variation, welche diese Scheidelinie charakterisiren würden, am besten an einer in deren Nähe gelegenen Station studirt werden möchten. Die hier erwähnte Linie läuft rund um die Erdkugel und schneidet die verschiedenen Meridiane an Punkten, wo die Intensität auf jedem (Meridian) ein Minimum ist; oder, genauer gesagt, sie ist der Ort der Punkte kleinster Intensität aller rechtwinklich gegen sie gezogenen Linien auf der Erdoberfläche. Die Lage derselben durch alle Meridiane der Erde ist mit beträchtlicher Annäherung festgestellt worden [1]). Sie ist vermöge ihrer Definition nicht nothwendig eine *isodynamische* Linie oder eine Linie von gleicher Magnetkraft; und in der That ist sie weit davon entfernt, da die Intensität der Kraft an verschiedenen Stellen dieser Linie, nach absolutem Maaſs, von 6,4 bis 7,6 schwankt. Es trifft sich, daſs Singapore, welches, wie gesagt, dicht beim terrestrischen Aequator und unweit der Linie ohne Abweichung liegt, sich in einer Gegend befindet, wo die Linie der schwächsten Kraft und die ohne Neigung einander am nächsten kommen. Die Beobachtungen von Singapore lieſsen also erwarten, daſs sie die Phänomene einer intermediären Station erläutern würden, gleichviel der intermediäre Charakter entspringe aus der Nähe zum terrestrischen Aequator, zur Linie ohne Neigung oder zu der der kleinsten Kraft.

St. Helena liegt dicht an der Linie der kleinsten Magnetkraft, in einer Gegend, wo diese Linie sich am weitesten sowohl vom terrestrischen als vom magnetischen Aequator entfernt. Die geographische Breite daselbst ist etwa — 16° und die Neigung etwa — 22°. Sollte daher die tägliche Variation zu St. Helena einen intermediären Charakter zeigen, so war zu erwarten, dieser würde mehr aus der Nähe

1) *Report of the british Association*, 1837. *Philosoph. Magazine Vol. XIV*, *p.* 81.

Digitized by Google

der Linie kleinster Intensität als aus der einer der beiden andern Linien entspringen.

Eine dritte Station, das Cap der guten Hoffnung, schien wohl geeignet, diesen letzten Punkt auf eine noch strengere Probe zu stellen. Obwohl etwas entfernter als St. Helena von der Linie der kleinsten Intensität (welche zwischen beiden Stationen durchgeht, doch etwas näher an St. Helena als am Cap), so ist doch die Magnetkraft am Cap noch so schwach, daſs sie, in absolutem Maaſse, nicht die Intensität an einigen Stellen der Linie kleinster Kraft übersteigt (z. B. in der Nähe von Singapore). Es schien daher nicht unwahrscheinlich, daſs, wenn der intermediäre Charakter den Stationen auf oder nahe bei der Linie kleinster Intensität angehöre, das Cap der guten Hoffnung an den Eigenthümlichkeiten einer solchen Station Theil nehmen werde, obwohl die Entfernung des Caps vom terrestrischen Aequator nicht weniger als 34° beträgt und die Neigung daselbst — 53° übersteigt.

Von dem Augenblick an, da der erste Jahrgang der Beobachtungen aus St. Helena und vom Cap nach England kam und untersucht wurde, war deren Bedeutung für die Lösung des Problems ersichtlich; allein da die Meinung ausgesprochen ward, die cylindrischen Büchsen, in welchen die Magnetometer anfänglich aufgestellt waren, möchten wahrscheinlich zu bestimmten Tagesstunden und Jahreszeiten Luftströme erregt, und somit die beobachtete tägliche Variation in gröſserem oder geringerem Grade gestört haben, so war es vorsichtiger, die Schlüsse, zu welchen sie führten, so lange zu verschieben, bis man die mit vermehrter Sorgfalt gemachten Beobachtungen der folgenden Jahre erhalten hätte.

Die Resultate, welche jetzt der Gesellschaft mitgetheilt werden, gründen sich auf fünfjährige, von 1841 bis einschlieſslich 1845 fortgesetzte Beobachtungen zu St. Helena. Von Beginn des J. 1841 bis Juli 1843 war der Magnet in eine cylindrische Büchse eingeschlossen, entsprechend der Beschreibung im *Report of the Committee of Physics*

Digitized by Google

of the Royal Society (p. 14) und vom Juli 1843 bis Ende 1845 in einem doppelten rechteckigen Kasten, wie er vom Capt. Smythe, Director des Observatoriums zu St. Helena, in einer Note folgendermaſsen beschrieben worden ist:

„Statt der cylindrischen Büchse mit Glasdeckel wurde eine doppelte rechtwinkliche zum Einschluſs des Magnetes angewandt. Sie besteht aus zwei Büchsen von Mahagoni holz, die einander vollkommen ähnlich sind, nur daſs die äuſsere von gröſseren Dimensionen als die innere ist. Diese Büchsen sind in der Mitte durchschnitten und die Hälften, an einander gesetzt, schlieſsen mittelst einer Fuge dicht zusammen. Inwendig ist die innere, und auswendig die äuſsere Büchse mit Goldpapier überzogen; und die Büchsen werden festgehalten an ihrem Ort durch Schrauben, die durch ein die kupferne Ständer verbindendes und auf der äuſseren Büchse ruhendes Querstück gehen."

Ein sorgfältiger Vergleich der vor und nach dieser Abänderung angestellten Beobachtungen läſst keinen wesentlichen Unterschied wahrnehmen, der Luftströmen zugeschrieben werden könnte. Das Gesetz der täglichen Variation ist dasselbe, es mag aus den Beobachtungen der ersten drittehalbjährigen Periode oder aus denen der zweiten eben so langen hergeleitet werden. Die Gröſse des Bogens, welchen die Magnetnadel in Folge der täglichen Variation innerhalb 24 Stunden durchläuft, mag er nun gemessen werden durch den Unterschied der äuſsersten Ost- und West-Lagen des Magnets oder durch die Summe der von Stunde zu Stunde beobachteten Schwankungen, ist nicht dieselbe in den einzelnen Momenten des Jahrs, und zu geringem Betrage ist sie auch ungleich in denselben Monaten verschiedener Jahre; allein diese offenbar wahrhaften und vermuthlich von zeitweisen Ungleichheiten in den magnetischen Ursachen herrührenden Verschiedenheiten treten gleichmäſsig in jeder der beiden Reihen auf. Das Gesetz der Variation in jedem Monat kann im Allgemeinen aus den Beobachtungen irgend eines Jahres der Reihe abgeleitet werden, allein der mittlere Betrag ergiebt sich genauer aus dem Mit-

Digitized by Google

tel mehrer Jahre. Ich habe daher in diesem Aufſatz nur das Mittel aus fünf Jahren angewandt, ohne denselben mit dem Detail der einzelnen Reihen zu belasten.

Die aus den fünfjährigen Beobachtungen zu St. Helena hervorgehende Variation zeigt, daſs diese Station zum Behufe der Lösung des in Rede stehenden Problems wohl ausgewählt war; allein die Lösung, welche sie liefert, ist sehr verschieden von der, welche vorausgesehen wurde; sie scheint die etwaige Erklärung der physischen Ursachen der periodischen Variationen wesentlich zu unterstützen. Wie wir gesehen, bewegt sich der Magnet auf dem nördlichen Theil der Erde bis 7 oder 8^h Morgens gen Osten und kehrt dann nach Westen zurück; er thut dieſs in jedem Monat des Jahres; der Betrag der Bewegung ist zwar gröſser in den Sommer- als in den Winter-Monaten, allein die Richtung bleibt immer dieselbe. Ebenso ist auf dem südlichen Theil der Erde die entgegengesetzte Bewegung auch constant das ganze Jahr hindurch; zwar ist sie, wenn die Sonne in den südlichen Zeichen steht, gröſser, als wenn dieselbe in dem nördlichen Zeichen verweilt, allein die Richtung ist in allen Monaten des Jahres dieselbe. Die äuſserste westliche Elongation wird ebenso alle Monat um etwa 8 Uhr Vormittags erreicht, als es mit der äuſsersten östlichen um dieselbe Zeit in der nördlichen Hemisphäre der Fall ist.

Auf St. Helena dagegen besteht die wohl ausgesprochene Eigenthümlichkeit der täglichen Variation darin, daſs während der einen Hälfte des Jahres die Bewegung des Nord-Endes der Magnetnadel zu den genannten Stunden mit der Richtung übereinkommt, welche die Bewegung in der nördlichen Hemisphäre hat, wogegen in der anderen Hälfte des Jahres die Richtung mit der in der südlichen Hemisphäre zusammenfällt. Die entgegengesetzten Bewegungen, welche gleichzeitig an jedem Tage des Jahres unter denselben Meridianen in den beiden Hemisphären stattfinden, neutralisiren also einander nicht durch ihre wechselseitige Opposition, lassen den Magnet nicht stationär.

Digitized by Google

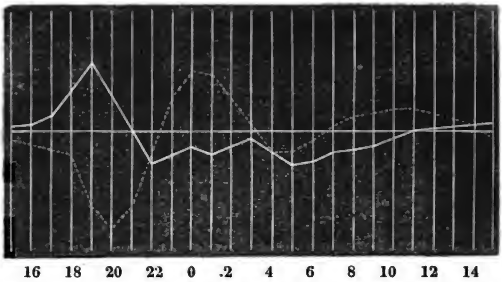
Im Gegentheil nimmt zu St. Helena die tägliche Variation Theil an den Phänomenen in beiden Hemispären, so daſs jedes, abwechselnd, in den entgegengesetzten Jahreszeiten vorwaltet. Der Uebergang von der einen Ordnung des Phänomens zu der andern erfolgt zur Zeit der Nachtgleichen oder bald hernach. Im März und April, im September und October hat die tägliche Variation zu den bezeichneten Stunden, an verschiedenen Tagen, mehr oder weniger den Charakter von der in beiden Jahreszeiten. Allein die Monate Mai, Juni, Juli und August einerseits, und November, December, Januar und Februar andererseits bilden zwei ganz verschiedene Kategorien. In den ersteren erreicht das Nordende des Magnets sein östliches Extrem zu denselben Stunden, wo es in den letzteren auf sein westliches Extrem gelangt, und überdieſs haben die Extreme beinahe gleichen Abstand von der mittleren Lage des Magnets in den respectiven Monaten.

[Das Original giebt nun, nach dem Mittel der fünfjährigen Beobachtungen zwei graphische Darstellungen des Ganges der täglichen Variation zu St. Helena von Stunde zu Stunde, von 15^h bis 3^h. Die erste derselben zeigt diesen Gang für jeden einzelnen Monat; in der zweiten dagegen sind die Monate, in denen die Sonne entschieden nördlich oder südlich vom Aequator steht (also October bis inclusive Februar einerseits, und Mai bis inclusive September andererseits) zusammengefaſst und daneben noch der März und der April aufgezeichnet, um zu zeigen, daſs diese Monate den Uebergang zwischen beiden Gruppen machen, d. h. zwei östliche Maxima haben um 18^h und zwischen 0^h und 1^h [1]). Die Gröſse dieser Zeichnungen, die keine Verkleinerung litten, nöthigte sie hier fortzulassen.

1) Der October, sagt der Verfasser, entspricht entschieden mehr dem November, December, Januar und Februar als dem Mai, Juni, Juli, August und September. Dieſs ist wichtig zu bemerken, weil, obgleich im September die Sonne vom Aequator nach Süden geht, sie doch bis anfangs November nordwärts des Parallels von St. Helena bleibt. Es ist also die Lage der Sonne in Bezug auf den Aequator der Erde und

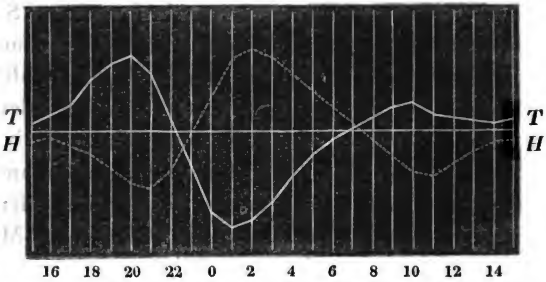
Dagegen haben wir nebenstehend drei andere Darstellungen in verkleinertem Maaſstabe wieder gegeben. Die

Fig. 1. St. Helena.



erste zeigt den Gang der Nadel zu St. Helena durch die voll ausgezogene Curve in den Monaten Mai bis September inclusive und durch die punktirte Curve in den Monaten October und Februar, wobei die Ausweichung oberhalb der mittleren Lage die Abweichung nach Osten bezeichnet.

Fig. 2 Toronto und Hobarton.



Die zweite Figur zeigt den mittleren Gang der Variation des ganzen Jahres, einerseits durch die vollausgezogene Linie für Toronto (in Canada) und andererseits durch die punktirte Linie für Hobarton (in Neu-Holland), um so den Contrast beider Hemisphären sichtbar zu machen. Die Elongationen sind halb so groſs dargestellt als die in der Fig. 1. und der späteren Fig. 3.]

nicht in Bezug auf das Zenit des Beobachtungsortes, was die Epoche des Wechsels der täglichen Variation der Magnetnadel bezeichnet.

Digitized by Google

Beim Vergleiche der Fig. 1 und 2 zeigt sich (so fährt das Original fort) eine allgemeine Aehnlichkeit der Effecte in den entgegengesetzten Hemisphären einerseits, und in den entgegengesetzten Jahreszeiten andererseits, obwohl zugleich untergeordnete Punkte der Unähnlichkeit ebenfalls augenfällig sind. Eine Erörterung dieser untergeordneten Verschiedenheiten (z. B. des Nicht-Zusammenfallens der Wendestunden, die zu St. Helena in dem einen Falle etwas früher als zu Toronto und in dem andern als zu Hobarton eintreten, so wie des Stoſses, der vom Mai bis September in den westlichen Elongationen zu St. Helena um die Mittagsstunde erfolgt) liegt nicht im Zweck dieses Aufsatzes; allein als einen kleinen, aber anscheinend charakteristischen Punkt der Aehnlichkeit, will ich mir erlauben den Umstand hervorzuheben, daſs die östliche Elongation in den Morgenstunden zu Toronto und in der entsprechenden Jahreszeit zu St. Helena immer eine Stunde früher eintritt als die westliche Elongation um dieselbe Jahreszeit zu Hobarton und in der entsprechenden Jahreszeit zu St. Helena.

Wir haben bisher von der täglichen Variation zu St. Helena nur die Stücke des Vormittags und der ersten Stunde des Nachmittags betrachtet. Wie wir gesehen, ist die Bewegung des Magnets in den beiden Solstitialperioden des Jahres von 3 Uhr Morgens bis 3 Uhr Nachmittags, auffallend unähnlich und während eines bedeutenden Theils dieser Stunden sogar entgegengesetzt. Eine weniger hervortretende aber nicht minder systematische Verschiedenheit findet während der übrigen Stunden statt, wie ersichtlich aus den Projectionen der Fig. 1., welche respective den Monaten Mai bis September, und October bis Februar entsprechen.

Vom Mai bis September besteht die tägliche Variation zu diesen Stunden in einer kleinen aber stetigen Bewegung des Nord-Endes der Magnetnadel gegen Osten, welche um 5 oder 6 Uhr Nachmittags anfängt und ohne Unterbrechung die Nacht hindurch bis zum folgenden Morgen fortsetzt.

Digitized by Google

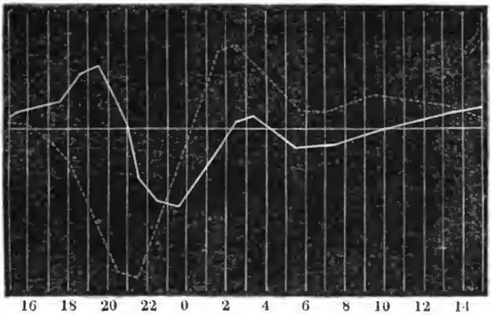
Dagegen ist vom October bis zu mFebruar die Bewegung, welche anfangs in derselben Richtung geschieht, beträchtlicher und sie erreicht um 9 oder 10 Uhr Nachmittags ein östliches Extrem, dem nichts Analoges in der übrigen Zeit des Jahres entspricht. Dann erfolgt eine Umkehr gegen Westen (entgegengesetzt der Richtung in der gegenüberliegenden Jahreszeit) und diese hält bis zum Vormittag des nächsten Tages statt. Im nächtlichen Theil der täglichen Curve also, so gut wie in den schon ausführlich besprochenen Theil, verschwindet die stündliche Variation zu St. Helena nicht, sondern zeigt fortwährend in den entgegengesetzten Jahreszeiten eine Verschiedenheit, in welcher sich noch eine Analogie zu der in Fig. 2 dargestellten Verschiedenheit des jährlichen Ganges zu denselben Stunden in Toronto und Hobarton erkennen läſst. Zu bemerken ist jedoch, daſs die Correspondenz, welche während der Tagesstunden einerseits zwischen Toronto und den den nördlichen Sommer bildenden Monaten zu St. Helena, und andererseits zwischen Hobarton und den den südlichen Sommer bildenden Monaten zu St. Helena existirt, sich nicht in dem nächtlichen Theil der Curve erhält.

Sind die Erscheinungen der täglichen Variation zu St. Helena die charakteristischen einer Station, die zwischen der nördlichen und südlichen magnetischen Hemisphäre liegt, und die, freilich in entgegengesetzten Jahreszeiten, Theil nimmt an den entgegengesetzten Vorgängen, die einzeln in den beiden Hemisphären das ganze Jahr hindurch vorwalten, so müssen wir die tägliche Variation am *Cap der guten Hoffnung*, ungeachtet der groſsen Entfernung dieser Station vom terrestrischen und magnetischen Aequator, als ein ferneres Beispiel zur Erläuterung der Phänomene an einer intermediären Station betrachten.

Die Curven der nebenstehenden Figur, von denen die voll ausgezogene für die Monate Mai bis September, und die punktirte für die Monate October bis Februar gilt, beide nach dem Mittel aus fünfjährigen Beobachtun-

Digitized by Google

Fig. 3. Cap der guten Hoffnung.



gen, zeigen im Allgemeinen eine auffallende Aehnlichkeit mit den vorhergehenden Curven, und die Abweichungen von diesen sind der Art, daſs sie sich leicht aus der gröſseren Entfernung des Caps von der theilenden Linie herleiten lassen. Man wird bemerken, daſs am Cap, so gut wie auf St. Helena, umgekehrte Bewegungen in den entgegengesetzten Jahreszeiten stattfinden, obwohl am Cap die Sonne das ganze Jahr hindurch nördlich vom Zenite bleibt.

Da ich *Singapore* zu Anfange dieses Aufsatzes genannt habe, so will ich hinzufügen, daſs ich die im Archive der K. Gesellschaft vorhandenen handschriftlichen Beobachtungen dieser Station von den Jahren 1841 und 42 untersucht habe. Diese Beobachtungen scheinen nur alle zwei Stunden angestellt zu seyn, erlauben also keine so vollständige Herleitung der täglichen Variation wie stündliche Aufzeichnungen; allein sie reichen hin, um zu zeigen, daſs hier die Variation im Allgemeinen mit der auf St. Helena und am Cap übereinstimmt. Das Nord-Ende des Magnets bewegt sich in den Monaten Mai, Juni, Juli und August bis 7 oder 8 Uhr Vormittags nach Osten und kehrt dann sogleich nach Westen zurück, während es in den Monaten November, December, Januar und Februar bis 8 Uhr Morgens nach Westen geht, und dann unmittelbar nach Osten zurückkehrt. Die letztgenannten Monate haben auch um 2 Uhr Nachmittags ein östliches Extrem, dem in den

Monaten Mai, Juni, Juli und August kein ähnliches oder entgegengesetztes Maximum entspricht.

Aus den hier beigebrachten Thatsachen ergiebt sich also, daſs die zu Anfange dieses Aufsatzes erwähnte, von ausgezeichneten Autoritäten angenommene Linie ohne tägliche Variation der Declination nicht auf der Erde vorhanden ist.

V. *Ueber eine Ableitung der Ohm'schen Gesetze, welche sich an die Theorie der Elektrostatik anschlieſst; von G. Kirchhoff.*

(Der physikalischen Gesellschaft zu Berlin mitgetheilt am 9. Nov. 1849)

Ohm ist bei der Ableitung seiner Gesetze der Strömungen in der galvanischen Kette von Voraussetzungen über die Elektricität ausgegangen, die nicht in Uebereinstimmung mit den Voraussetzungen sind, welche man über dieselbe hat machen müssen, um die elektrostatischen Erscheinungen zu erklären; im Widerspruche mit diesem nimmt Ohm an, daſs die Elektricität in einem Leiter sich in Ruhe befindet, wenn sie den Rauminhalt desselben mit gleichmäſsiger Dichtigkeit erfüllt. Wenn es nun an sich schon wünschenswerth erscheinen muſs, die Gesetze, denen die Strömungen der Elektricität unterworfen sind, durch Betrachtungen herzuleiten, die sich an die Theorie der Elektrostastik anschlieſsen, so wird dieses ein Bedürfniſs, sobald man eine befriedigende Theorie von Versuchen geben will, bei denen man es sowohl mit strömender als mit ruhender Elektricität zu thun hat, von Versuchen, wie die, welche in neuerer Zeit von Hrn. Kohlrausch an der geschlossenen Kette mit Condensator und Elektrometer angestellt sind [1]). Es ist meine Absicht hier zu zeigen, wie

1) Diese Ann Bd 78, S. 1.

Digitized by Google

die Ohm'schen Formeln aus dem elektrostatischen Gesetze für die gegenseitige Abstoſsung der Elektricitätstheilchen sich ableiten lassen, wenn man gewisse Annahmen zu Hülfe nimmt, welche sich auf Fragen beziehen, die in der Theorie der Elektrostatik ganz offen geblieben sind.

Ist einem Leiter Elektricität mitgetheilt, so wird diese sich dann im Gleichgewicht befinden, wenn die Kräfte sich gegenseitig aufheben, die von der freien Elektricität auf ein Elektricitätstheilchen, das sich an irgend einer Stelle im Innern des Leiters befindet, ausgeübt werden. Es findet dieses statt, wenn das Potential der gesammten freien Elektricität in Bezug auf einen Punkt im Innern des Leiters constant ist. Die Rechnung zeigt, daſs dieses nur der Fall seyn kann, wenn die freie Elektricität sich in gewisser Weise auf der Oberfläche des Leiters angeordnet hat.

Werden zwei verschiedene Leiter, etwa ein Stück Kupfer und ein Stück Zink, welche einzeln keine freie Elektricität enthielten, mit einander in Berührung gebracht, so wird der eine Leiter positiv, der andere negativ elektrisch. Die Elektricität, welche an der Berührungsstelle erregt ist, nimmt bald eine Gleichgewichtslage an; bei dieser muſs nothwendig das Potential der gesammten freien Elektricität in Bezug auf alle Punkte eines jeden der beiden Leiter constant seyn; daraus folgt, daſs freie Elektricität sich nicht in dem Innern der Leiter befinden kann, daſs dieselbe also allein auf der Oberfläche dieser gelagert seyn muſs; ein Theil der Elektricität wird sich an der Berührungsfläche der beiden Leiter binden, ein anderer die freie Oberfläche derselben bedecken. Das Potential aller freien Elektricität in Bezug auf alle Punkte eines jeden der Leiter ist constant; es wird aber für den ersten Leiter einen andern Werth haben, als für den zweiten, denn die Rechnung lehrt, daſs, wenn es in beiden Leitern denselben Werth hätte, nirgend freie Elektricität vorhanden seyn könnte, da die Summe aller freien Elektricität $= 0$ ist. Was nun den Unterschied der beiden Werthe des Potentials in den beiden Leitern betrifft, so könnte dieser von dem Stoffe der beiden Leiter

Digitized by Google

und ihrer Gestalt abhängen; ich mache die Annahme, daſs er von der letzteren unabhängig ist, und daſs er die Gröſse ist, die die Spannung der beiden Körper heiſst. Wir wollen das Potential aller freien Elektricität in Bezug auf einen Punkt des ersten Leiters durch u_1, dasselbe in Bezug auf einen Punkt des zweiten durch u_2 bezeichnen; dann muſs u_1 sowohl als u_2 constant seyn; ist ferner $U_{1,2}$ die Spannung der beiden Körper, so muſs

$$u_1 - u_2 = U_{1,2}$$

seyn.

Denken wir uns mehrere Leiter, etwa 3, so mit einander in Berührung gebracht, daſs der Leiter 1 den Leiter 2 und dieser den Leiter 3 berührt, so wird die Elektricität auf diesen sich immer ins Gleichgewicht setzen können. Nennen wir wieder das Potential der gesammten freien Elektricität für einen Punkt des ersten Leiters u_1, für einen des zweiten u_2 und für einen des dritten u_3, und ferner die Spannung zwischen 1 und 2 $U_{1,2}$, die zwischen 2 und 3 $U_{2,3}$, so ist zu dem Gleichgewicht erforderlich, daſs jede der drei Gröſsen u_1, u_2, u_3 constant ist, und daſs die Gleichungen

$$u_1 - u_2 = U_{1,2}$$
$$u_2 - u_3 = U_{2,3}$$

erfüllt sind. Nehmen wir aber an, daſs die Leiter 1, 2, 3 so mit einander in Berührung gebracht worden sind, daſs jeder von ihnen die beiden anderen berührt, so wird nicht immer ein Gleichgewicht der Elektricität auf ihnen möglich seyn. Findet ein Gleichgewicht statt, so muſs wieder jede der Gröſsen u_1, u_2, u_3 constant seyn, und es müssen die Gleichungen:

$$u_1 - u_2 = U_{1,2}$$
$$u_2 - u_3 = U_{2,3}$$
$$u_3 - u_1 = U_{3,1}$$

erfüllt werden. Die Addition dieser Gleichungen giebt:

$$0 = U_{1,2} + U_{2,3} + U_{3,1};$$

dieser Bedingung müssen also die Spannungen der drei Leiter genügen, wenn ein Gleichgewicht der Elektricität auf

Digitized by Google

ihnen möglich seyn soll; der Bedingung wird genügt, wenn die drei Leiter der sogenannten Spannungsreihe angehören.

Wir haben jetzt zu untersuchen, was vorgehen wird, wenn diese Bedingung nicht erfüllt ist. In einem bestimmten Augenblicke wird die Vertheilung der freien Elektricität in dem Systeme eine gewisse seyn; ich lasse es unbestimmt, ob diese freie Elektricität sich auch hier nur auf der Oberfläche der Leiter befindet, oder ob sie in ihr Inneres gedrungen ist. Das Potential derselben in Bezug auf einen Punkt eines der Leiter sey u; dieses u ist nicht constant sondern eine Function der Coordinaten des Punktes, auf den es sich bezieht; daher werden auch die Kräfte, die von der freien Elektricität auf ein Elektricitätstheilchen, das sich an irgend einer Stelle im Innern des Leiters befindet, ausgeübt werden, sich nicht das Gleichgewicht halten, sondern eine bestimmte Resultante liefern. Wir denken uns im Innern des Leiters ein Raumelement v, und bezeichnen jene Resultante für einen Punkt in v durch R. Ist keine freie Elektricität in v vorhanden, so wird daselbst die neutrale elektrische Flüssigkeit zerlegt werden; die positive Elektricität wird in der Richtung von R, die negative in der entgegengesetzten Richtung fortgeführt werden; dabei müssen die Mengen positiver und negativer Elektricität, die in dem Elemente v bewegt werden, und ebenso die Geschwindigkeiten derselben gleich seyn. Ich nehme an, daſs die Menge der einen oder der anderen Flüssigkeit, die in der Zeiteinheit durch einen Querschnitt von v getrieben wird, der senkrecht auf der Richtung von R seyn soll, und dessen Gröſse durch dw bezeichnet werden mag,

$$= dw\, k\, R$$

sey, wo k die Leitungsfähigkeit des Körpers bezeichnet. Um zu entscheiden, was in dem Falle geschehen wird, wenn v freie Elektricität enthält, mache ich die Annahme, daſs eine Bewegung der elektrischen Flüssigkeiten in einem Leiter nicht anders vor sich gehen kann, als wenn durch jedes Flächenelement in demselben gleichzeitig gleiche Men-

Digitized by Google

gen der beiden Elektricitäten nach entgegengesetzten Seiten strömen. Daraus folgt dann, daſs, auch wenn v freie Elektricität enthält, durch dw in der Zeiteinheit ebenso viel positive Elektricität in der Richtung von R strömt, als negative in der entgegengesetzten Richtung. Was die Menge der durch dw strömenden Elektricitäten anbetrifft, so nehme ich an, daſs sie wiederum

$$= dw\, k\, R$$

ist.

Fügt man zu diesen Annahmen, die zum gröſsten Theile schon von **Weber** in seinen elektrodynamischen Maaſsbestimmungen ausgesprochen sind, noch die hinzu, daſs die Differenz der Werthe des Potentials der gesammten freien Elektricität für zwei Punkte, die in unmittelbarer Nähe aneinander diesseits und jenseits der Berührungsfläche zweier Leiter liegen, dieselbe bleibt, sey es, daſs ein Strom durch die Leiter geht, oder daſs die Elektricität sich in ihnen in Ruhe befindet; so gelangt man unter der Voraussetzung, daſs der elektrische Zustand des Systemes ein stationärer geworden ist, zu denselben Gleichungen für das Potential der freien Elektricität, die aus der **Ohm**'schen Vorstellung für die elektroskopische Kraft, d. i. die Dichtigkeit der Elektricität, sich ergeben.

In der That, nennen wir die Normale des Elementes dw, die die Richtung von R hat, N, so ist

$$R = -\frac{du}{dN},$$

also die durch dw in der Zeiteneinheit flieſsende Menge positiver oder negativer Elektricität.

$$= -k\, dw \frac{du}{dN}.$$

Aus der **Ohm**'schen Vorstellung folgt derselbe Ausdruck für diese Menge, falls man mit u die elektroskopische Kraft bezeichnet [1]). Aus diesem Ausdrucke kann man aber, ohne auf die Bedeutung von u einzugehn, schlieſsen,

1) Diese Ann. Bd. 75, S. 191; hier ist Spannung genannt, was **Ohm** als elektroskopische Kraft bezeichnet.

Digitized by Google

daſs wenn der Zustand des Systemes ein stationärer geworden ist, u der Differentialgleichung

$$\frac{d^2u}{dx^2}+\frac{d^2u}{dy^2}+\frac{d^2u}{dz^2}=0$$

und für jeden Punkt der freien Oberfläche des Leiters der Gränzbedingung

$$\frac{du}{dN}=0$$

genügen muſs; daſs ferner für jeden Punkt der Berührungsfläche zweier Körper die Gleichung:

$$k\frac{du}{dN}+k_1\frac{du_1}{dN}=0.$$

gilt. Zu diesen Bedingungen ist, sowohl bei der Ohm'schen Vorstellung als bei der hier auseinandergesetzten, noch die hinzuzufügen, daſs für jeden Punkt derselben Berührungsfläche $u-u_1=$ der Spannung der beiden Körper wird. Für die Gröſsen u ergaben sich also bei beiden Vorstellungen dieselben Gleichungen; in Bezug auf die Strömungen, die durch die Differentialquotienten dieser Gröſsen bestimmt sind, erhält man also dieselben Resultate, mag man von der einen oder von der andern ausgehen. Verschiedene Resultate erhält man aber in Betreff der Vertheilung der freien Elektricität in der Kette. Nach Ohm giebt der Werth von u an jeder Stelle des Systems unmittelbar die Dichtigkeit der Elektricität an, nicht so bei der hier entwickelten Ansicht; aus dieser folgt, daſs auch bei der geschlossenen Kette freie Elektricität sich nur auf der Oberfläche der Leiter befinden kann. Da nämlich u innerhalb eines der Leiter der Differentialgleichung

$$\frac{d^2u}{dx^2}+\frac{d^2u}{dy^2}+\frac{d^2u}{dz^2}=0$$

genügt, so muſs u ein Potential von Massen seyn, die auſserhalb dieses Leiters liegen; u ist aber das Potential aller freien Elektricität; von dieser kann also kein Theil im Innern jenes Leiters, also überhaupt nicht im Innern irgend eines der Leiter liegen.

Die hier angestellten Betrachtungen gelten, welches auch

Digitized by Google

die Zahl, die Gestalt und die Anordnung der Leiter ist, die mit einander in Berührung gebracht worden sind; sie gelten also auch für den Fall, daſs eine Platte eines Condensators mit einem Punkte einer geschlossenen Kette in Verbindung gesetzt ist, und geben daher die Theorie solcher Versuche, wie die oben angeführten des Hrn. Kohlrausch sind. Die Resultate, die sie liefern, sind in vollkommner Uebereinstimmung mit den Ergebnissen dieser Versuche.

Den durchgeführten Betrachtungen liegt das elektrostatische Gesetz der Wirkung elektrischer Theilchen zu Grunde. Aus diesem Gesetze lassen sich die Ampère'schen elektrodynamischen Erscheinungen und die Inductionserscheinungen nicht erklären; Weber hat ein allgemeineres Gesetz gefunden, durch welches es ihm gelungen ist, jene Erscheinungen zu erklären, ein Gesetz, in dessem Ausdruck die relative Geschwindigkeit der Theilchen, deren Wirkung auf einander betrachtet wird, vorkommt, und das in das elektrostatische übergeht, wenn diese Geschwindigkeit verschwindet. Um die verschiedenen Felder der Elektricitätslehre unter einen Gesichtspunkt zu bringen, muſs man sich daher die Aufgabe stellen, die Gesetze der Strömungen in der geschlossenen Kette aus dem Weber'schen Gesetze herzuleiten. Diese Herleitung scheint schwer zu seyn, doch ist es leicht *a posteriori* zu beweisen, daſs die Vorstellung von den Strömungen, zu denen die Annahme des elektrostatischen Gesetzes geführt hat, auch mit dem Weber'schen Gesetze in Einklang ist, wenn man noch eine gewisse Hypothese zu Hülfe nimmt, die Hypothese nämlich, daſs bei der Berechnung der Kraft, welche eine Scheidung der beiden Elektricitäten in dem Raumelemente v eines der Leiter hervorbringt, die Elektricitäten in v als ruhend angesehen werden müssen. Diese Annahme hat nichts Widerstrebendes, wenn man sich vorstellt, daſs die Bewegung der Elektricität in einem Leiter nur von Molecül zu Molecül vor sich geht, so daſs jedes Elektricitätstheilchen bei einem Moleciile, bei dem es ankommt, einen Ruhe-

Digitized by Google

Ruhepunkt findet. Bei dieser Vorstellung kann man leicht zugeben, daſs die Elektricitätsmenge, die von einem Molecül zu einem benachbarten übergeführt wird, nur durch die Kräfte bedingt wird, die auf die Elektricitätstheilchen ausgeübt werden, während sie noch an jenem Molecül sich in Ruhe befinden, nicht aber durch die Kräfte, die auf sie wirken, während sie schon auf dem Wege zum folgenden Molecül sind. In Bezug auf die Theorie der Induction, die Weber gegeben hat, ist es gleichgültig, ob man diese Annahme macht, oder nicht. Macht man dieselbe, und denkt sich übrigens die Strömungen in der Kette so, wie sie die Voraussetzung des elektrostatischen Gesetzes ergeben hat, so ist es, in Bezug auf die Gröſse und die Richtung der Kraft, welche die Elektricitäten in dem Elemente v zu scheiden strebt — also in Bezug auf die elektromotorische Kraft, wie Weber sie nennt —, gleichgültig, ob man von dem elektrostatischen oder dem Weber'schen Gesetze ausgeht. Der Unterschied, der möglich wäre, müſste nämlich herrühren von den Kräften, welche die in den anderen Theilen des Systemes strömenden Elektricitäten ausüben, und diese Kräfte tragen nach dem, was Weber bewiesen hat, zu jener elektromotorischen Kraft nichts bei, da die Strömungen constant sind, und gleiche Mengen der beiden Elektricitäten nach entgegengesetzten Richtungen mit derselben Geschwindigkeit führen.

VI. *Chemische Mittheilungen von C. F. Schoenbein.*

Versuche in der Absicht angestellt, den Einfluſs näher kennen zu lernen, welchen gewisse chemische Vergesellschaftungen des Sauerstoffs sowohl auf das Oxydationsvermögen als das Volta'sche Verhalten dieses Körpers aus-

üben, haben mich zur Ermittelung einer Reihe von Thatsachen geführt, welche meines Wissens neu und nicht ohne alles Interesse sind, weshalb auch einige derselben in nachstehenden Aufsätzen beschrieben werden sollen.

I. Ueber die Zersetzung des Jodkaliums auf trockenem Wege.

Dieses Salz wird unter Jodausscheidung durch folgende Substanzen auf trockenem Wege zerlegt:

1. durch die Metallsäuren mit *fünf* Atomen Sauerstoffgas.

a) *Arsensäure.* Schon beim Zusammenreiben der wasserfreien Säure mit dem trocknen Jodsalz wird einiges Jod frei, indem sich die Masse braungelb färbt, und reichlichst entbinden sich Joddämpfe aus dem Gemenge bei erhöhter Temperatur unter Bildung arsensauren Kalis und arsenigter Säure, gemäſs der chemischen Gleichung $3AsO^5 + 2KJ = 2\dot{K}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{As} + AsO^3 + 2J$. Erreicht die Temperatur nicht den Verdampfungspunkt von AsO^3, so sublimirt sich nur Jod, sonst noch arsenigte Säure. Uebrigens zersetzt auch die wäſsrige Lösung der Arsensäure in der Wärme ziemlich lebhaft das Jodkalium, natürlich ebenfalls unter Jodentbindung und Bildung von arsensaurem Kali und arsenigter Säure.

b) *Antimonsäure.* Ein wasserfreies Gemenge dieser Säure und des Jodkaliums stöſst bei höherer Temperatur dicke Joddämpfe aus, ohne Zweifel unter Bildung antimonsauren Kalis und Antimonoxyds.

2. Durch die Metallsäuren mit *drei* Atomen Sauerstoffes.

a) *Chromsäure.* Schon in der Kälte scheidet sich beim Vermengen der trockenen Säure mit Jodkalium Jod ab und bei mäſsiger Erhitzung werden dicke Jodqualme entbunden unter Bildung von Kalichromat und Chromoxyd.

b) *Kalibichromat.* Dieses Salz wirkt wie die freie Chromsäure auf das Jodkalium ein; denn ein inniges Gemenge beider Substanzen läſst schon in der Kälte eine merkliche

Digitized by Google

Menge Jodes fahren und es qualmen aus demselben bei einer Temperatur, die noch weit unter der dunkeln Rothgluth liegt, die dicksten Joddämpfe auf. $5\dot{K}\dddot{Cr}^2 + 3KJ$ setzen sich hiebei in $8\dot{K}\dddot{Cr} + Cr^2O^3 + 3J$ um, weſshalb drei Gewichtstheile des Bichromates völlig hinreichen, um das in zwei Gewichtstheilen Jodkaliums enthaltene Jod abzutrennen. Der bei dieser Reaction erhaltene Rückstand ist eine schmutzig grüne Masse, welche an das Wasser einfach chromsaures Kali abgiebt, unter Zurücklassung von Chromoxyd. Im Kalibichromat besitzen wir somit ein eben so einfaches als nettes Mittel, Jod auf trockenem Wege aus dem Jodkalium zu gewinnen; wie man leicht begreift, ist diese zierliche Methode der Joddarstellung keineswegs kostspielig, da der volle Werth des dabei verwendeten Bichromats wieder in dem einfach chromsauren Kali und Chromoxyd gewonnen wird.

c) *Molybdänsäure.* Die trockene Säure scheidet schon in der Kälte aus dem gleichbeschaffenen Jodsalz einiges Jod und reichlich bei mäſsiger Erwärmung ab, ohne Zweifel unter Bildung molybdänsauren Kalis und Molybdänoxydes.

d) *Wolframsäure.* Diese Substanz verhält sich wie Molybdänsäure.

e) *Vanad-* und *Tantalsäure.* Ich habe zwar mit diesen Säuren, welche mir im Augenblick nicht zu Gebot stehen, noch keine Versuche angestellt, zweifle aber nicht, daſs sie aus dem Jodkalium das Jod abscheiden werden unter Bildung von vanad- und tantalsaurem Kali und Erzeugung niedrigerer Oxydationsstufen des Vanads und Tantals.

3. Durch die Metallsäuren mit *zwei* Atomen Sauerstoffes.

a) *Zinnsäure.* Sowohl die beiden künstlich bereiteten isomeren Modificationen der Zinnsäure, als auch der in der Natur vorkommende Zinnstein, innig mit Jodkalium gemengt, scheiden aus diesem Salz in der Hitze Jod ab, wahrscheinlich unter Bildung von Kalistannat und Zinnoxydul.

Digitized by Google

b) *Titansäure.* Wie voransteht.

c) *Uransäure.* Ebenso.

4. Durch Säuren mit metalloidischen Grundlagen.

a) *Phosphorsäure.* Beim Eintragen vollkommen trockenen und fein gepulverten Jodkaliums in geschmolzene wasserfreie Phosphorsäure findet eine stürmische Jodentwickelung statt und wird diese Arbeit in einem offenen Platintiegel vorgenommen, so kommt dabei eine Flamme zum Vorschein, welche, durch die gleichzeitig sich entbindenden Joddämpfe gesehen, eine carmesinrothe Färbung hat und nur kurze Zeit andauert. Auch das geschmolzene Phosphorsäurehydrat ($HO + PO^5$) scheidet reichlich Joddämpfe aus dem Jodkalium ab unter der ebenerwähnten Flammenerscheinung, wobei jedoch ziemlich viel Jodwasserstoff auftritt. Würde die wasserfreie Phosphorsäure wie die ihr ähnliche Arsensäure auf Jodkalium einwirken, was wahrscheinlich ist, so setzten sich in der Hitze $3PO^5 + 2KJ$ in $2\dot{K}\dddot{P} + PO^3 + 2J$ um, und rührt die im Platintiegel erscheinende Flamme von der Verbrennung der entstandenen und in der Hitze dampfförmig gewordenen phosphorichten Säure her.

b) *Kieselsäure.* Ein inniges Gemenge chemisch-reiner Kieselsäure und Jodkaliums entbindet bei höherer Temperatur sichtbare Joddämpfe, vorausgesetzt jedoch, atmosphärische Luft oder Sauerstoffgas stehen mit der erhitzten Masse in Berührung. Ohne Erfüllung dieser Bedingung keine Jodentwickelung. Von der Richtigkeit dieser Angabe überzeugt man sich, indem man durch eine Glasröhre, gefüllt mit dem besagten Gemenge, Kohlensäure, Wasserstoff oder Stickstoff strömen läſst, während die Röhre stark erhitzt wird. Unter diesen Umständen kommt keine Spur freien Jodes zum Vorschein; verwechselt man aber die genannten Gase mit atmosphärischer Luft oder Sauerstoffgas, so wird Jod um so lebhafter ausgeschieden, je höher die Temperatur des Gemenges ist, und es wird kaum der ausdrücklichen Bemerkung bedürfen, daſs sich unter diesen Umständen ein Kalisilicat bildet.

Digitized by Google

c) *Borsäure.* Sie verhält sich ähnlich der Kieselsäure.

Aus diesen Thatsachen erhellt, daſs freie Kieseläure oder Borsäure in Berührung mit Jodkalium und Sauerstoffgas bei höherer Temperatur den letzteren bestimmt, sich mit dem Kalium des Jodsalzes zu verbinden, um ein Silicat oder Borat zu bilden; wie umgekehrt freies Kali in Berührung mit Mangan oder Chrom und Sauerstoffgas die Umwandlung dieser Metalle in Säuren verursacht.

Ich brauche wohl nicht zu sagen, daſs alle die obengenannten Metallsäuren, nebst der Phosphorsäure, auch bei völligem Luftabschluſs das Jodkalium unter Jodabscheidung und Bildung von Kalisalzen zerlegen, woraus sich ergiebt, daſs das Kalium des Jodsalzes durch einen Theil des in diesen Säuren enthaltenen Sauerstoffes oxydirt wird, wie dieſs übrigens auch schon das Auftreten der niedrigeren Oxydationsstufen der metallischen Radikale besagter Säuren, z. B. der arsenigten Säure, das Chromoxydes u. s. w. zeigt.

5. Durch Eisensalze.

a) Eisenchlorid. Aus einem wasserfreien Gemenge dieses Salzes und Jodkaliums wird schon in der Kälte ziemlich viel Jod frei und entbinden sich bei mäſsiger Erwärmung die dicksten Joddämpfe unter Bildung von Eisenchlorür und Chlorkalium. Eine möglichst concentrirte Eisenchloridlösung fällt aus einer gleichbeschaffenen Jodkaliumlösung einen groſsen Theil des Jodes in krystallinischer Form aus, wobei natürlich ebenfalls Eisenchlorür und Chlorkalium entsteht, gemäſs der chemischen Gleichung $Fe^2\,Cl^3 + KJ = 2\,Fe\,Cl + K\,Cl + J$. Nach diesen Angaben ist die Bemerkung fast überflüssig, daſs ein Aeq. Eisenoxydes mit einem Aeq. Jodkaliums vermengt und mit drei Aeq. Salzsäure übergossen bei hinreichend langer Erwärmung in zwei Aeq. Eisenchlorürs ein Aeq. Chlorkaliums und ein Aeq. freien Jodes sich umsetzen.

b) Eisenoxydsulfat. Das trockene sogenannte neutrale schwefelsaure Eisenoxyd ($\dddot{Fe}\,\dddot{S}^3$) macht schon in der Kälte einiges Jod aus dem Jodsalz frei und aus einem innigen

Digitized by Google

Gemenge beider Salze steigen bei mäſsiger Erwärmung dicke Jodqualme auf, ohne daſs hierbei schweflichte Säure sich entbände. Ein Gemenge von einem Aeq. Eisenoxydes und einem Aeq. Jodkaliums mit drei Aeq. Schwefelsäure übergossen, die zuvor stark mit Wasser verdünnt worden und für sich allein kein Jod mehr aus dem Jodkalium auszuscheiden vermag, entbindet bei der Siedhitze reichliche Joddämpfe, und hören diese auf zu erscheinen, so enthält der Rückstand nur schwefelsaures Eisenoxydul und Kalisulfat. Hieraus erhellt, daſs $Fe^2O^3 + 3SO^3 + KJ$ sich in $2\dot{Fe}\dddot{S} + \dot{K}\dddot{S} + J$ umsetzen und zum Behufe der Jodabscheidung des Jodes aus dem Jodkalium eben so gut Eisenoxyd als Braunstein angewendet werden kann.

c) *Eisenoxydsalze* überhaupt. Alle von mir bisjetzt geprüften Eisenoxydsalze, wie z. B. das Phosphat, Arseniat, verhalten sich gegen Jodkalium ähnlich dem Eisenchlorid oder Eisenoxydsulfat, d. h. sie alle machen aus dem Jodsalz in der Wärme reichlich Jod frei unter Bildung von Eisenoxydul- und Kalisalzen.

d) *Kaliumeisencyanid.* Ein inniges Gemenge des trockenen Cyanides und gleichbeschaffenen Jodkaliums dampft schon in der Kälte einiges Jod aus und entwickelt bei der Siedhitze des Wassers sichtbare Joddämpfe. Bei merklich höherer Temperatur wird kein Jod mehr frei und finden Reactionen statt, die ich noch nicht näher ermittelt habe. Innerhalb gewisser Temperaturgränzen dürfte das Cyanid auf das Jodsalz so einwirken, daſs sich $3KCy + Fe^2Cy^3 + KJ$ in $2(2KCy + FeCy) + J$ umsetzen.

6. Durch Kupferoxydsalze. Es ist bekannt, daſs in Wasser gelöste Kupferoxydsalze durch Jodkalium so zersetzt werden, daſs Kalisalze nebst Halbjodkupfer entstehen und Jod frei wird. Nach meinen Erfahrungen scheiden auch die wasserfreien und freien und festen Kupferoxydsalze, wovon selbst das Carbonat keine Ausnahme macht, schon in der Kälte Jod aus dem trockenen Jodkalium ab, wie dieſs das Blauwerden des Stärkekleisters

Digitized by Google

beweist, den man in Papierstreifen im Gefäſse aufhängt, worin sich das Gemenge irgend eines Kupferoxydsalzes und Jodkaliums befindet. Aus derartigen Gemengen entwickeln sich bei der Siedhitze des Wassers sichtbare Joddämpfe und dicke Qualme derselben bei einer Temperatur, die noch ziemlich weit von der dunkeln Rothgluth entfernt ist. Kupferchlorid und Kupferoxydsulfat eignen sich zu diesen Versuchen am besten. Die hierbei gewonnenen Rückstände habe ich noch nicht näher untersucht.

Es bedarf wohl kaum der ausdrücklichen Angabe, daſs es auſser dem Jodkalium noch manche andere Jodmetalle giebt, welche sich durch die oben angegebene Mittel auf trocknem Wege unter Jodabscheidung zerlegen lassen; ebenso ist nicht daran zu zweifeln, daſs auch noch andere als die erwähnten metallischen Sauerstoffverbindungen zersetzend auf das Jodkalium einwirken, wie ich dieſs in Bezug auf einige Oxyde in einem Nachtrag zeigen werde.

Zum Schlusse noch eine Bemerkung. Da für mich das Jodkalium eine kalihaltige Verbindung und das Jod ein Superoxyd ist, so muſs ich natürlich die oben angeführten Thatsachen anders erklären, als dieſs die herrschende Theorie thut und als ich es selbst im voranstehenden Aufsatz gethan. Ueberall, wo diese Theorie das Kalium oxydirt werden läſst, findet nach der ältern Hypothese, die ich für die richtige halte, eine Oxydation des Jodiumoxydes zu Superoxyd oder zu dem statt, was wir heute Jod nennen.

II. Ueber die Zersetzung des Bromkaliums auf trockenem Wege.

Da die Zersetzungsverhältnisse dieser Verbindung denjenigen des entsprechenden Jodsalzes sehr ähnlich sind, so kann ich mich kurz fassen in den Angaben über die Umstände, unter welchen aus dem Bromkalium Brom auf trockenem Wege abgeschieden wird. Alle obengenannten Metallsäuren und Salze entbinden mehr oder minder reichlich Brom bei Anwendung von Wärme, und da dieser Körper inniger als das Jod an die metallischen Radikale gebunden

Digitized by Google

ist, so folgt hieraus, daſs die Bromentbindung aus den Brommetallen durch die oben angegebenen sauerstoffhaltigen Mittel nicht so leicht bewerkstelligt wird, als die Jodentwickelung aus den Jodmetallen. Als die bequemsten Mittel zur Abtrennung des Broms vom Bromkalium auf trockenem Wege dienen das Kalibichromat und das Eisenchlorid, welches letztere auch im aufgelösten Zustand dazu benutzt werden kann, aus Bromkalium das Brom durch Destillation zu gewinnen.

Was das geschmolzene Phosphorsäurehydrat betrifft, so entwickelt dasselbe aus dem genannten Bromsalz wenig freies Brom und viel Bromwasserstoff; und mit Kiesel- oder Borsäure das Bromkalium unter Beiseyn von Sauerstoffgas auch noch so stark erhitzt, vermochte ich kaum Spuren von freiem Brom zu erhalten.

III. Ueber die Zersetzung einiger Chlormetalle auf trockenem Wege.

Da unter den drei sogenannten Salzbildnern Jod, Brom und Chlor, das letztere mit den Metallen die innigsten Verbindungen eingeht, so folgt hieraus, daſs diese Chloride ihrer Zersetzung auf trockenem Wege auch den gröſseren Widerstand entgegensetzen werden.

Chlorkalium oder Chlornatrium mit irgend einer der oben genannten, das Jod- und Bromkalium zersetzenden, Substanzen gemengt, lassen selbst bei starker Erhitzung kein Chlor fahren, wohl aber die Chloride des Bariums, Strontiums, Calciums, Magniums und wahrscheinlich noch einiger anderen Metalle. Zu einer solchen Chlorabscheidung eignet sich nach meinen Erfahrungen am besten das Kalibichromat. Aus einem innigen und vollkommen trocknen Gemenge dieses Salzes und Chlorcalciums entwickelt sich bei höherer Temperatur eine merkliche Menge Chlorgases unter Bildung einfach chromsauren Kalis und Kalkes nebst Chromoxyd.

Wie es scheint, zeigen ein solches Verhalten alle diejenigen Chloride, welche an der Luft erhitzt einiges Chlor

Digitized by Google

fahren lassen, während ein Theil ihres Metalles durch den atmosphärischen Sauerstoff oxydirt wird.

IV. Ueber einige desoxydirenden Wirkungen der Kohle.

1) Schüttelt man auch nur einige Augenblicke gewöhnliches Kohlenpulver mit einer wäſsrigen Lösung vollkommen reinen Eisenchlorides, so wird diese, wenn filtrirt, durch Kaliumeisencyanid aufs Tieſste gebläut werden, was beweist, daſs unter den angeführten Umständen Eisenchlorür entsteht. Behandelt man eine gegebene Menge besagter Chloridlösung lange genug mit hinreichend viel Kohlenpulver, so wird alles Chlorid in Chlorür verwandelt. Je feiner die Kohle zertheilt ist, desto rascher erfolgt diese Veränderung, weshalb geglühter Kienruſs viel wirksamer sich verhält, als gewöhnliches Kohlenpulver. Es verdient bemerkt zu werden, daſs selbst gepulverter Coaks eine gleiche Wirkung auf das Eisensalz hervorbringt.

2) In Wasser gelöstes schwefelsaures, salpetersaures und essigsaures Eisenoxyd werden durch Schütteln mit Kohlenpulver vollständig in Oxydulsalze verwandelt, woraus wohl zu schlieſsen ist, daſs alle in Wasser oder irgendwie gelöste Eisenoxydsalze durch Kohle schon in der Kälte in Oxydulsalze sich überführen lassen.

Hinsichtlich des Verhaltens der Kohle zu der Eisenoxydnitratlösung dürfte noch folgende Angabe am Orte seyn. Ist die Lösung so verdünnt, daſs sie hell gelbbraun erscheint und hat man dieselbe einige Minuten lang mit Kohlenpulver geschüttelt, so sieht das Filtrat viel dunkler aus, als die ursprüngliche Lösung. Nach einer abermaligen kurzen Behandlung mit frischer Kohle fällt die Färbung der Lösung noch dunkler aus, und nach einer dritten oder vierten Operation der gleichen Art wird die Flüssigkeit beinahe farbelos erscheinen, in welchem Falle sie dann keine Spur von Eisenoxydsalz mehr, sondern nur Oxydulsalz enthält. Diese Verdunkelung der Farbe rührt davon her, daſs die Kohle der Eisenoxydsalzlösung nicht nur Sauerstoff, sondern gleichzeitig auch etwas Salpetersäure ent-

Digitized by Google

zieht, was Bildung von basich salpetersaurem Eisenoxyd, d. h. besagte Verdunkelung zur Folge hat.

3) Wird die Lösung des Kaliumeisencyanides auch nur wenige Augenblicke mit gewöhnlichem Kohlenpulver geschüttelt, so bläut sich die filtrirte Flüssigkeit mit Eisenchlorid — oder irgend einer andern oxydulfreien Eisenoxydsalzlösung schon merklich stark. Die gleiche Cyanidlösung lange genug mit einer hinreichenden Menge Kohlenpulvers geschüttelt, verändert sich so, daſs sie mit gelösten Eisenoxydsalzen reichliche tiefblaue Niederschläge liefert oder bei ihrer Verdampfung einen gelblichen Rückstand läſst, den ich noch nicht näher untersucht habe, der aber dem gröſsern Theile nach aus Kaliumeisencyanür zu bestehen scheint.

Betrachtet man das gelöste Kaliumeisencyanid als ein Doppelsalz, aus blausaurem Kali und blausaurem Eisenoxyd zusammengesetzt, und das gelöste Kaliumeisencyanür als blausaures Eisenoxydulkali, so würde die erwähnte Wirkung der Kohle aus einer Umwandlung des Eisenoxyds in Eisenoxydul sich erklären lassen.

4) Quecksilberchloridlösung lange genug mit einer hinreichenden Menge Kohlenpulvers geschüttelt, wird geschmacklos und unfähig mit Kalilösung Quecksilberoxyd zu liefern. Es verwandelt sich unter diesen Umständen das Quecksilberchlorid in Chlorür.

5) Eine verdünnte Lösung völlig oxydulfreien Quecksilberoxydnitrates auch nur einige Augenblicke mit Kohlenpulver geschüttelt und dann filtrirt, trübt sich mit Salzsäure oder Kochsalzlösung versetzt, schon ziemlich stark, was von gefälltem Quecksilberchlorür herrührt und welche Thatsache beweist, daſs die Kohle selbst in der Kälte einen Theil des salpetersauren Quecksilberoxyds augenblicklich in Oxydulsalz verwandelt. Indem ich die gleiche Quecksilberoxydnitratlösung drei oder vier Male mit frischen Portionen Kohlenpulvers rasch hintereinander schüttelte, gelangte ich dahin, im Laufe einer Viertelstunde ein von Oxyd völlig freies Oxydulsalz zu erhalten. Diese Eigen-

Digitized by Google

schaft der Kohle läſst sich dazu benutzen, lösliche Quecksilberoxydulsalze von einer etwaigen Beimischung von Oxydsalz zu befreien. Einer anderen merkwürdigen desoxydirenden Wirkung der Kohle wird in einem folgenden Aufsatz gedacht werden.

Basel im Mai 1849.

VII. *Ueber die latente Wärme des Wasserdampfs bei Sättigung unter verschiedenem Druck; von Hrn. V. Regnault.*

(Schluſs der S. 216 dieses Bandes abgebrochenen Abhandlung [1]).

Nach dieser Einleitung gehe ich zur Beschreibung der Apparate über.

Die wesentlichen Theile sind: 1) ein Dampfkessel, 2) ein Condensator, 3) ein Luftbehälter, welcher als künstliche Atmosphäre dient, 4) ein System von zwei einander vollkommen ähnlichen Calorimetern, 5) ein dampfvertheilender Hahn, 6) ein Quecksilbermanometer und 7) eine Luft-Druckpumpe. (Fig. 3 und 4 Taf. II. zeigen den Apparat im Grund- und Aufriſs, so weit es bei verkleinertem Maaſsstabe möglich war.)

1. Der Kessel ist aus 12 Mllm. dickem Eisenblech gebildet, hat $0^m,64$ im Durchmesser und $0^m,8$ in Höhe. Der wohl aufgebolzte Deckel desselben ist 30 Mllm. dick und hat 2 Oeffnungen, eine in der Mitte und eine seitwärts. Die in der Mitte ist verschlossen durch eine guſseiserne

1) Bei Uebersetzung dieses zweiten Theils der Abhandlung haben wir an mehren Stellen, so weit es ohne Schaden für das Verständniſs geschehen konnte, Abkürzungen eintreten lassen, zumal die dazu gehörigen Figuren, die im Original mehr als drei Tafeln in Groſs-Folioformat füllen, doch nicht anders als in verkleinertem Maaſsstabe und unter Fortlassung verschiedener Details wiederzugeben waren. P.

Digitized by Google

Platte, in welche drei unten verschlossene Eisenröhren hermetisch eingelassen sind. Diese Röhren dienen zur Aufnahme der Thermometer, mittelst welcher die Temperatur des Dampfs und des Wassers im Kessel bestimmt wird. Eine dieser Röhren geht bis zum Boden des Kessels, die andere nur bis zur Mitte und niemals bis ins Wasser hinab. Beide halten inwendig 10 Mllm. im Durchmesser; die dritte, von 30 Mllm. innerem Durchmesser, nimmt den Behälter eines Luftthermometers auf.

Der Kessel faſst etwa 300 Liter Wasser, wird indeſs nur mit 150 Liter versehen, die durch eine dicht verschlieſsbare Oeffnung im Deckel eingegossen werden. Er steht (in einem Nebengemach, in Verlängerung des Rohrs *T'T* Fig. 3) in einem gemauerten Ofen, dessen Schornstein, zur Regulirung des Luftzugs, mit einem Schoſs versehen ist.

Die seitliche Oeffnung im Deckel nimmt ein Kupferrohr *OO'* auf, welches den Dampf aus dem Kessel in den Vertheilungshahn *R* und somit in die Calorimeter führt. (Fig. 5. Taf. II. zeigt einen Theil desselben.) Um zu verhüten, daſs in diesem Rohre Dampf verdichtet, und flüssiges Wasser hineingerissen werde, ist dasselbe, welches 35 Mllm. im Durchmesser hält, umgeben von einer weiteren, 9 Centm. im Durchmesser haltenden Röhre *TT'*, welche ebenfalls Dampf enthält. Dieser Dampf kommt auch aus dem Kessel und hat genau die Temperatur desselben, wird aber nicht zum Versuch gebraucht; er tritt auch nicht in den Hahn *R*, sondern hat seinen Ausgang durch eine Röhre $s_1 s_2$, welche ihn direct zum Condensator *D* führt und durch einen Hahn verschlieſsbar ist.

Das innere Rohr *OO'* sitzt nicht bloſs an dem Kessel, sondern geht in denselben hinein, macht darin zwei schlangenförmige Umgänge und mündet genau in der Mitte der Dampfkammer. Sonach wird der Dampf aus der Mitte der Kammer geschöpft und ohne Abkühlung bis in den Vertheilungshahn *R* geführt.

2. Der Condensator *D* ist ein Cylinder von 12 Mllm. dickem Eisenblech und steht in einem groſsen Behälter $V_1 V_2$

Digitized by Google

von Eisen, der mit kaltem Wasser gefüllt ist und ihn dadurch stets in einer niedrigen Temperatur erhält.

Dieser Condensator trägt mehrere metallene Tubulaturen. Eine erste derselben α, versehen mit einem Hahn R_1 setzt den Condensator, mittelst einer kupfernen Röhre $\alpha \alpha_1 \alpha_2$, in Verbindung mit dem inneren Theil des Verbindungshahns R; eine zweite β führt mittelst der kupfernen Röhre $\beta \beta_1 \beta_2$ zu einer metallenen Büchse M, die dazu dient, den Druck gleichmäſsig im ganzen Apparat zu vertheilen; eine dritte, unten, dient zum Ablassen der verdichteten Flüssigkeit; und eine vierte, seitwärts, führt zu einem Niveau-Anzeiger $h' h''$.

Um den Condensator, der 60 Liter faſst, beständig in einer niederen Temperatur zu erhalten, wird das ihr umgebende Wasser im Behälter $V_1\ V_2$ fortwährend erneuert aus einer über ihm stehenden groſsen Wanne X. Aus dieser flieſst das Wasser durch einen Heber $t_6\, t_7$, der durch einen Hahn r_3 regulirt wird, zunächst in den Staucher $M' N'$, der den senkrechten Theil der Röhre $\beta \beta$ umgiebt, um darin die Verdichtung des Dampfs zu vollenden, falls sie im Condensator D nicht vollständig gewesen seyn sollte. Dann geht dieſs Wasser durch die kleine Röhre $t_1\, t_2\, t_3$ bis zum Boden des Behälters $V_1\ V_2$, während das erwärmte Wasser oben abflieſst, zunächst in ein Gefäſs G und von da in einen Brunnen.

3. Der Luftbehälter EF besteht aus einem Cylinder von 12 Mllm. dicken Eisenblech, hat $0^{m},72$ im Durchmesser, $1^{m},4$ in Länge, folglich eine Geräumigkeit von etwa 600 Litern. Er liegt in einem Bassin Y, gehalten von zwei Eisenstäben. Oben besitzt er in einem bronzenen Stück zwei Tubulaturen, eine verticale und eine horizontale. Erstere setzt den Behälter durch die Röhre tt' in Verbindung mit der Druck-Luftpumpe; letztere, durch die Röhre $\delta \delta_1$, mit der Büchse M.

4. Die Einrichtung der Calorimeter CC' begreift sich leichter aus der Fig. 6. Taf. II., die diese und den Vertheilungshahn R in lothrechtem Durchschnitt zeigt. Die Calorimeter bestehen aus zwei kupfernen Cylindern mit Deckeln

Digitized by Google

von sehr dünnem Metall. Ein Hahn *s*, am tiefſten Punkt ihres Bodens, erlaubt das Ablassen des in ihnen enthaltenen Wassers.

Das Schlangenrohr besteht erstens aus einer kupfernen Kugel *A* von 2 Mllm. Wanddicke, in welche der zu verdichtende Dampf unmittelbar gelangt. Das flüssige Wasser und der nicht verdichtete Dampf begeben sich durch die Röhre *gh* in eine zweite Kugel *B*, welche der ersten ähnlich ist, aber unten, auſserhalb des Calorimeters, einen Hahn r_1 trägt. Dieselbe Kugel hat auch oberwärts eine Tubulatur *a* und daran ein kupfernes Schlangenrohr, welches durch die Röhre $de\gamma_1$, in der Axe des Calorimeters, zu diesem hinausführt. In γ_1 ist ein Rand zum Anschrauben der kupfernen Röhren $\gamma_1\gamma$, welche die Verbindung mit der Büchse *M* herstellen.

Um das Wasser in den Calorimetern während des Versuchs beständig durch einander zu rühren, ist ein Agitator angebracht. Derselbe besteht aus ausgeschnittenen Kupferringen in horizontaler Lage, versehen mit lothrechten Stielen, die durch einen horizontalen Stab $\eta\eta'$ verbunden sind (Fig. 4.). Letzterer sitzt in der Mitte an einem lothrechten Kupfercylinder, den man durch Schnüre, die über Rollen $\varrho_2\varrho_2\varrho_3\varrho_3$ laufen, aufziehen und herablassen kann. Der ganze Lauf des Agitators beträgt die halbe Höhe der Calorimeter. Jeder Stiel trägt zwei Kupferringe, in solcher Lage, daſs wenn der eine den Boden des Calorimeters nahezu berührt, der andere sich in der Mitte befindet. Auf diese Weise wird in beiden Calorimetern ein vollkommen gleichmäſsiges Umrühren bewerkstelligt.

Bei jedem Versuch wird ein gleiches Volum Wasser in die Calorimeter gebracht, abgemessen in dem Gefäſse *H*. Dieſs aus verzinktem Eisenblech gemachte Gefäſs steht, an der Mauer befestigt, mit seinem Trichter unter dem Hahn R_6 der Wanne *X*. Trichter und Körper des Gefäſses sind seitlich verbunden durch eine Glasröhre $h_2h'_2$, auf welcher ein Visirstrich in der Ebene m_3n_3, bis zu welcher das Gefäſs mit Wasser gefüllt wird. Unten hat das Ge-

Digitized by Google

fäſs einen dreifach durchbohrten Hahn, mittelst dessen man nach Belieben Wasser entweder durch die Röhre $\zeta\zeta'$ in das Calorimeter C, oder durch die Röhre $\xi\xi'$ in das Calorimeter C' bringen kann.

5. Der Vertheilungshahn R wird aus Fig. 5. Taf. II. verständlich werden. In einem Stück aus Metall gegossen besteht er erstlich aus einem ringförmigen Raum *jlnm*, in welchen der Dampf direct aus dem Rohre OO' gelangt, und zweitens aus einem centralen, schwach konischen Raum *hgik*, welcher den hohlen Hahn *abde* einschlieſst. Zwei Röhren oC, $o'C'$ führen von diesem innern Raum zu den Calorimetern, und der hohle Hahn *abde* gestattet, durch ein seitliches Loch o, die Verbindung mit dem einen oder dem andern Calorimeter herzustellen, oder sie mit beiden ganz zu unterbrechen.

Der Stiel f des Hahns geht in die Oeffnung B dampfdicht durch einen Hanfring, der mit geschmolzenem Kautschuck eingefettet ist und durch den Schraubenbolzen A zusammengepreſst wird. Oben ist er mit einer Handhabe versehen. (Fig. 6.)

Unten ist die Büchse *jlmn* verschlossen durch eine angeschraubte und durchbohrte Platte *mnpp'*, aus welcher die Röhre $\alpha_1 \alpha$ zum Condensator D führt. (Fig. 3.)

Die Verbindung der Tubulaturen oC, $o'C'$ mit den Schlangen in den Calorimetern bot beträchtliche Schwierigkeiten dar, da alle Verbindungsstücke innerhalb der Calorimeter bleiben muſsten und, zum leichten Abflieſsen des aus der Verdichtung des Dampfs entstandenen Wassers, den Röhren qr eine geneigte Lage zu geben war. Fig. 6. Taf. II. wird indeſs die Einrichtung einigermaſsen verständlich seyn.

6 und 7. Das Quecksilber-Manometer und die Luft-Druckpumpe sind dieselben Instrumente, welche schon in meiner Abhandlung über die Zusammendrückbarkeit der Gase und der über die Elasticität der Wasserdämpfe beschrieben wurden [1]).

1) D. h. in den Abhandlungen, wie sie später in dem groſsen Werke des Hrn. Regnault ausführlich erschienen sind. Die früher in diesen Anna-

Digitized by Google

Das Manometer communicirt mit der Gesammtheit der Apparate durch die Röhre $\lambda\lambda'$, welche zur tubulirten Büchse *M* führt.

Alle

len (Bd. 65, S. 395 und Ergänzbd. S. II. S. 119) mitgetheilten Aufsätze enthalten die Beschreibung beider Instrumente noch nicht. Zum Verständniſs derselben wollen wir daher nachstehendes bemerken.

Das *Manometer* ist im Wesentlichen ein U-förmiges Glasrohr mit einem kürzeren Schenkel, der zum übrigen Apparat führt, und einem längeren, der in freier Luft mündet. Es miſst die Spannung der in dem Apparat enthaltenen Dämpfe und Gase durch die Höhe der in seinem langen Schenkel auſsteigenden Quecksilbersäule und da diese Spannung bis zu einem Druck von 30 Atmosphären geht, so ist das Instrument von etwas colossaler Gröſse und von complicirterer Einrichtung, als es, wenn es nur zur Messung kleiner Drucke diente, seyn würde. Man sieht es in Fig. 3 und 4. Taf. II in Grund- und Aufriſs angedeutet. Die Schenkel desselben bestehen aus Glasröhren von 3 Metern Länge, 10 Mllm. innerem Durchmesser und 5 Mllm. Wanddicke, und zwar der kurze Schenkel aus einer einzigen, der lange aber aus acht, die auf eine eigenthümliche Art sehr solid mit einander verbunden sind. Auſserdem ist noch eine dritte Glasröhre angebracht, die oben zugeschmolzen ist und in diesen Versuchen nicht weiter gebraucht wird. Diese drei Glasschenkel *aa'*, *bb'*, *cc'* sind unten eingekittet in die Ansätze eines starken guſseisernen Kanals *de*, der vorne ein ziemlich weites cylindrisches Gefäſs *VV'* von gleichem Material trägt. Kanal und Gefäſs sind mit Quecksilber gefüllt, und um dieses zu Anfang des Versuchs bis zu einem bestimmten Punkt in den Röhren emporzutreiben, hat das Gefäſs eine kleine Wasserpumpe *pp'*, die durch ein Hebelwerk *sm* bewegt wird. Das Manometer ist innerhalb eines Thurms an einer starken, aus mehren Stücken zusammengesetzten Bohle aufgerichtet, und geht noch, fast zur Hälfte seiner Höhe, an einem solid befestigten Mastbaum über den Thurm hinaus. Innerhalb des Thurmes geschieht die Ablesung des Standes der Quecksilbersäule im Rohre *bb'* mittelst Kathetometer, die auf- und abgeschoben werden können, während auch für den Beobachter ein beweglicher Stuhl angebracht ist, mittelst dessen er sich in jede erforderliche Höhe versetzen kann. Eine ähnliche Vorrichtung befindet sich oberhalb des Thurms, wo indeſs der Beobachter den Stand der Quecksilbersäule an einer unmittelbar auf der Glasröhre befindlichen, Millimeter angebenden, Scale mittelst eines Fernrohrs ablieſst. Die Temperatur wird durch mehre, in verschiedener Höhe angebrachte Thermometer angegeben, und der Luftdruck durch ein Barometer.

Die *Luftpumpe*, welche den Zweck hat, Luft in dem Gefäſse *U* (Fig. 3.) zu comprimiren, besteht aus drei einfachen Pumpen, deren

Digitized by Google

Alle Theile des Apparats wurden so construirt, daſs sie einen Druck von 20 Atmosphären ertragen konnten; allein die Hauptschwierigkeit bestand darin, sie vollkommen luftdicht zu machen. Zu dem Ende wurden die eisernen Cylinder mehrmals auswendig mit einer Salmiaklösung bestrichen und dann länger als einen Monat der oxydirenden Wirkung der Luft ausgesetzt. Durch den entstandenen Rost gelang es die kleinen Risse in dem Metall zu verstopfen und die Fugen luftdicht zu machen.

Der Apparat wurde dann vollständig zusammengestellt und die Luft darin, mittelst der Druckpumpe bis zu einem Druck von 5 Atmosphären comprimirt. Die Bassins, die Calorimeter u. s. w. wurden mit Wasser gefüllt, um alle die Theile unter Wasser zu setzen, die dazu bestimmt waren. Diejenigen, welche nicht unter Wasser gesetzt werden konnten, wurden sorgfältig untersucht, nachdem man sie mit Seifenwasser bestrichen hatte. Man entdeckte dadurch, hauptsächlich in den Apparaten aus Eisenblech, eine groſse Anzahl kleiner Risse; es gelang aber, sie zu verstopfen, indem man das Metall mit dem Polirstahl rieb. Einige Löchelchen wurden selbst in den bronzenen Stücken entdeckt; man hätte diese durch Zinnloth dichten können, allein, da diese Stücke bei dem Versuche stark erhitzt werden muſsten, so hielt man es für besser, sie durch neue zu ersetzen. Die kupfernen Röhren wurden zuvor mit der hydraulischen Presse unter einem Druck von 20 Atmosphären untersucht.

Nach diesen Ausbesserungen wurde der Apparat wieder zusammengestellt, die Luft bis zu 10 Atmosphären Druck hineingepumpt und 24 Stunden stehen gelassen. Nach Ablauf dieser Zeit hatte die manometrische Säule sich nur um 1 Decimeter gesenkt und diese schwache Verringerung des Drucks war gröſstentheils durch eine Abnahme der Tem-

Kolbenstangen durch eine einzige, mit Schwungrad und Handhaben versehene Welle in Bewegung gesetzt werden. So lange der Druck nicht 10 Atmosphären übersteigt, reichen zwei Mann dazu aus, geht er aber bis zu 20 Atmosphären, sind vier Mann erforderlich.

peratur entstanden, wahrscheinlich auch durch eine Sauerstoff-Absorption seitens der feuchten Metallwände. Es war übrigens unmöglich, mittelst Seifenwassers das geringste Entweichen wahrzunehmen.

1. Gesammtwärme des Wasserdampfs unter dem Druck der Atmosphäre.

Für diesen Fall ist ein groſser Theil der Stücke des Apparates überflüssig. Man setzt den Apparat mit der äuſseren Luft in Verbindung, indem man den Hahn R_4 des Luftbehälters herauszieht; man läſst ihn aber in Verbindung mit dem Quecksilber-Manometer, um zu erfahren, ob nicht, während der Destillation, ein merklicher Druck-Ueberschuſs stattfinde.

Man bringt etwa 150 Liter Wasser in den Kessel und steckt zwei Quecksilberthermometer in die Eisenröhren, solchergestalt, daſs die Quecksilbersäulen kaum aus dem Kessel herausragen. Man beobachtet diese Thermometer mit einem Fernrohr.

Alle vom Dampf durchströmten und der freien Luft ausgesetzten Theile des Apparats werden mit Lagen von Flanell umhüllt, so namentlich das Rohr TT', der Vertheilungshahn R mit seinen Ansätzen, und die zum Condensator D führende Röhre $\alpha, \alpha_1, \alpha_2$.

Der Vertheilungshahn wird so gestellt, daſs der Dampf in keins der Calorimeter gelangt, sondern direct, durch die Röhre $\alpha, \alpha_1, \alpha_2$ in den Condensator D. Man unterhält die Destillation etwa eine Stunde, so daſs 20 bis 30 Liter in den Condensator übergehen. Dadurch wird die Luft vollständig ausgetrieben und die verschiedenen Theile des Apparats erlangen einen stabilen Temperaturzustand.

Man bringt in jedes Calorimeter das bestimmte Maaſs kalten Wassers und setzt die Agitatoren in Bewegung. Die Thermometer sind so tief eingesteckt, daſs sie mit den Gipfeln ihrer Säulen kaum aus den Pfropfen hervorragen, die zu ihrer Befestigung in den Deckeln der Calorimeter dienen.

Digitized by Google

Sie werden mittelst Fernröhre abgelesen, die horizontal an verticalen Ständern verschiebbar sind.

Man macht einen vorläufigen Versuch, darin bestehend, daſs man die Erwärmung der Calorimeter, unter beständiger Umrührung ihres Wassers, fünf Minuten lang beobachtet. Die Temperatur dieses Wassers ist niedriger als die der umgebenden Luft; die letztere sucht sie also zu erhöhen. Ebenso wird den Calorimetern auf dem Wege der Leitung durch die Verbindungsstücke des Vertheilungshahns beständig eine gewisse Wärmemenge zugeführt. Die Beobachtung giebt also die Summe dieser beiden Wärmemengen.

Durch Combination dieser Beobachtung mit einer andern, zuvor gemachten, bei welcher man die Erwärmung der Calorimeter unter ähnlichen Umständen, aber bei ungeheiztem Kessel, also bloſs vermöge des Contacts mit der Luft, aufgezeichnet hat, erhält man die nöthigen Elemente zur Berechnung der Wärmemenge, welche den Calorimetern von dem Vertheilungshahn aus, wenn dieser einen Dampfstrom von 100° durchläſst, auf dem Wege der Leitung zugeführt wird. Solchergestalt ist dieses Berichtigungs-Element für die übrigen Versuche bestimmt.

Jetzt dreht man den Vertheilungshahn so, daſs der Dampf in das Calorimeter *C* gelangt und beurtheilt die darin verdichtete Dampfmenge aus dem Gang des Thermometers dieses Calorimeters. Hat man die gewünschte Temperatur-Erhöhung erhalten, so schlieſst man den Hahn, indem man ihn in seine ursprüngliche Stellung versetzt. Der Dampf geht nun noch durch den Hahn *R*, begiebt sich aber ganz in den Condensator, während er, bei der früheren Stellung des Hahns, zum Theil in das Calorimeter *C* ging. Man kann übrigens den Antheil des Dampfs, der in das Calorimeter übergeht, und folglich die Zeit, welche das Wasser des Calorimeters zu seiner Erwärmung um eine gleiche Zahl von Graden erfordert, nach Belieben vergröſsern oder verringern. Will man, daſs diese Zeit sehr lang sey, so läſst man den Hahn R_1 des Condensators ganz of-

Digitized by Google

fen und öffnet den Vertheilungshahn R nur zum Theil. Will man dagegen, daſs diese Zeit sehr kurz sey, so schlieſst man den Hahn R_1 theilweis und öffnet den Hahn R gänzlich. Die gesammte Dampfmenge, die während einer gegebenen Zeit in den Apparat übergeht, kann man übrigens vermehren oder vermindern, indem man das Feuer unter dem Kessel mehr oder weniger anschürt.

Im Moment, wo man den Hahn R verschlieſst, notirt man die Zeit, taucht das Thermometer bis nahe zum Gipfel seiner Säule in das Calorimeter C und beobachtet von Minute zu Minute die Temperaturen an den Thermometern beider Calorimeter.

Nach einer oder zwei Minuten kommt das Thermometer C zum Stillstand, und dann beginnt es zu sinken. Man fährt fort es 5 Minuten lang zu beobachten, eben so wie das Thermometer C'.

Nun läſst man das Wasser, welches sich im Calorimeter C verdichtet hat, abflieſsen und sammelt es in einem unter dem Hahn r_1 stehenden Kolben o, in welchem sich ein Thermometer mit sehr kleinem cylindrischem Behälter aufgehängt befindet. Sobald bei voller Oeffnung des Hahns r_1 das Ausflieſsen aufhört, schlieſst man ihn, schüttelt das Wasser im Kolben um, und beobachtet rasch seine Temperatur. Man stellt den Kolben wieder unter den Hahn und beobachtet abermals den Gang der Thermometer fünf Minuten lang. Nach Verlauf dieser Zeit öffnet man aufs Neue den Hahn r_1 und sammelt die Wassertropfen, die noch an den Wänden herabflieſsen. Die kleine Menge Flüssigkeit, welche die Innenwände benetzt, wird als gleich bei allen Versuchen und folglich als zum Apparate gehörig angesehen.

Ein Gehülfe wägt das in den Kolben aufgefangene Wasser.

Während dieser Zeit hat man den Agitator beständig in gleichförmiger Bewegung erhalten und damit fährt man auch während des zweiten Theils des Versuches fort, wenn das Calorimeter C' seinerseits functionirt.

Digitized by Google

Man verstärkt das Feuer unter dem Ofen, und wenn die Destillation wieder regelmäſsig geworden ist, was man aus der Art, wie das Wasser im Indicator $h_1 h'_1$ des Condensators steigt, entnimmt, beobachtet man zugleich die Thermometer der Calorimeter *C* und *C'*, und bringt den Vertheilungshahn *R* in die Stellung, bei der er den Dampf in das Calorimeter *C'* führt. Dann verfährt man genau so, wie es vorhin bei dem Calorimeter *C* beschrieben ist.

Endlich, nachdem das verdichtete Wasser aus dem Calorimeter *C'* abgelassen worden, beobachtet man 5 Minuten lang das Sinken der beiden Thermometer *C* und *C'*, welche ungeachtet der gleichen Wärmemengen, die ihnen auf dem Wege der Leitung vom Vertheilungshahn *R* her zugeführt werden, erkalten, weil die Temperatur der Calorimeter höher ist als die des umgebenden Mediums.

Sehen wir nun, wie man sich bei diesem Verfahren gegen die früher (S. 212. Heft X) bezeichneten Fehlerquellen schützt und wie der Versuch selber die Elemente zu den aufgezählten Berichtigungen liefert.

Die Einrichtung der innern Röhre, die den Dampf aus dem Centrum der Dampfkammer schöpft und darauf in Schlangengestalt mehr als vier Meter lang im Kessel herumläuft, hat den Zweck, das Fortschleudern von flüssigem Wasser, durch das Aufstoſsen der Flüssigkeit, zu verhüten. Dieſs Aufstoſsen ist übrigens sehr schwach, weil das Sieden regelmäſsig unter einem constanten Luftdruck geschieht.

Der wirkende Dampf ist übrigens auf seinem ganzen Wege bis zu den kleinen, in die Calorimeter führenden Ansätzen *ii'*, die nur 4 Centm. lang sind, umgeben von einer dicken Dampfhülle, welche sich direct in den Condensator begiebt, und dieselbe Temperatur wie er besitzt. Zur gröſseren Sicherheit sind alle metallenen Theile mit dickem Wollenzeug umgeben.

Die Störungen endlich, die bei dem gewöhnlichen Verfahren zu Anfang und Ende des Versuchs stattfinden, stellen sich hier nicht ein, weil der Versuch weder Anfang

Digitized by Google

noch Ende hat. Erst, wenn die Destillation regelmäſsig geworden und alle Theile ihre normale Temperatur erlangt haben, tritt der Dampf in die Calorimeter.

Das beim Versuch beobachtete Steigen der Temperatur des Wassers im Calorimeter bedarf einer Berichtigung, deren Elemente vorhin aufgezählt wurden und sich durch folgende Betrachtungen bestimmen lassen.

Befinden sich die Calorimeter in einer höheren Temperatur als die der umgebenden Luft, so verlieren sie eine gewisse Wärmemenge auf dem Wege der Strahlung und eine andere durch den Contact mit der umgebenden Luft; allein dafür gewinnen sie eine kleine Wärmemenge vermöge innerer Leitung längs den Ansätzen ii', durch welche sie mit dem Hahn R verbunden sind.

Ist das Newton'sche Gesetz, für die kleinen Temperaturüberschüsse bei unseren Versuchen, mit hinreichender Annäherung anwendbar auf die in einer mehr oder weniger bewegten Luft geschehenden Erkaltung eines Körpers, so können wir die Summe der beiden ersten Wärmemengen vorstellen durch einen Ausdruck von der Form:

$$\Delta\vartheta = A\vartheta . \Delta x \quad \ldots\ldots \quad (1)$$

worin ϑ den Ueberschuſs der Temperatur der Calorimeter über die der umgebenden Luft, Δx das Zeitelement, und A eine durch die Versuche zu bestimmende Constante bezeichnet.

Ist es dagegen nothwendig, diese beiden Wärmemengen zu trennen, und auf jede ihr besonderes Gesetz anzuwenden, so wird man immer die auf dem Wege der Strahlung verlorne Wärmemenge setzen können gleich

$$A\vartheta . \Delta x.$$

Die durch die umgebende Luft veranlaſste Erkaltung ist, nach Dulong und Petit, gegeben durch einen Ausdruck von der Form

$$np^c \vartheta^{1,233} . \Delta x,$$

worin p die Spannung des Fluidums, c eine Constante, die für alle Körper gleich, aber nach der Natur des Ga-

Digitized by Google

ses verschieden ist, n aber für denselben Körper constant, und nach der Natur des Gases verschieden ist.

Bei unsern Versuchen kann man setzen

$$np^c = B,$$

wo B eine für denselben Bewegungszustand der Luft constante Gröſse ist. Die durch die umgebende Luft bewirkte Erkaltung wird demnach einfach:

$$B\vartheta^{1,233}.\Delta x.$$

Die Wärmemenge endlich, die, für einen constanten Unterschied zwischen der Temperatur des Hahns R und der der Calorimeter, auf dem Wege der Leitung fortgeführt wird, ist einfach proportional der Zeit, und wird ausgedrückt durch

$$K\Delta x.$$

Zuerst ist also die Aufgabe zu lösen, ob die Erkaltung durch Ausstrahlung und durch Berührung mit der äuſsern Luft, durch einen Ausdruck von der Form

$$\Delta\vartheta = A\vartheta.\Delta x$$

mit hinreichender Genauigkeit dargestellt werden könne, oder ob man zu der verwickelteren Formel

$$\Delta\vartheta = A\vartheta\Delta x + B\vartheta^{1,233}\Delta x = A\vartheta\left(1 + \frac{B}{A}\vartheta^{0,233}\right)\Delta x \quad (2)$$

mit zwei unbestimmten Constanten A und $\frac{B}{A}$ seine Zuflucht nehmen müsse.

Zu dem Ende brachte man Wasser von verschiedenen successiv höheren Temperaturen in die Calorimeter, und beobachtete ihre Thermometer, unter fortwährender Bewegung dieses Wassers, 30′ lang. Die Erkaltung wurde als gleichförmig während dieser Zeit angenommen und die Temperaturen der Calorimeter und der umgebenden Luft als gleich den Mitteln aus den zu Anfange und nach 30′ beobachteten Angaben, so daſs man die Erkaltung in 1′ erhielt, indem man $\frac{1}{30}$ der beobachteten Gesammt-Erkaltung nahm.

Digitized by Google

No. des Versuchs.	Mitteltemperatur.			ϑ.		$\Delta\vartheta$ od. Erkaltung in 1'.	
	Luft.	Calorimeter *C.*	*C'.*	*C.*	*C'.*	*C.*	*C'.*
1	4°,83	9°,30	9°,95	4°,47	5°,12	0°,00586	0°,00646
2	4 ,55	8 ,30	8 ,87	3 ,75	4 ,32	0 ,00453	0 ,00498
3	4 ,63	11 ,26	14 ,74	6 ,63	10 ,11	0 ,00817	0 ,01298
4	4 ,73	14 ,95	17 ,90	10 ,22	13 ,17	0 ,00370	0 ,01897
5	4 ,84	19 ,57	16 ,89	14 ,73	12 ,05	0 ,01983	0 ,01779

Hienach giebt die Formel $\Delta\vartheta = A\vartheta\Delta x$ als Werthe von A:

	C.	*C'.*
1	0,001311	0,001262
2	0,001209	0,001153
3	0,001232	0,001284
4	0,001340	0,001440
5	0,001346	0,001476
Mittel	0,001287	0,001338.

Wie man sieht sind diese Werthe zwar nicht identiſch, aber, wenn man ihre ungemeine Kleinheit erwägt, doch nicht sehr verschieden.

Eine Anwendung der Formel (2) auf obige Versuche gab für die beiden darin enthaltenen Constanten weit gröſsere Schwankungen und dieses wiederholte sich auch bei anderen Reihen von Beobachtungen.

Bei einer noch anderen Reihe, bei der die Temperatur des einen Calorimeters niedriger war als die der Luft, dasselbe sich also erwärmte, ergab sich Folgendes:

ϑ.		$\Delta\vartheta$.		A nach Formel (1).	
C.	*C'.*	*C.*	*C'.*	*C.*	*C'.*
+ 7°,97	— 4°,22	0°,01114	0°,01005	0°,001398	0°,002570
+ 7, 58	— 3 ,91	0 ,01087	0 ,00913	0 ,001434	0 ,002359
			Mittel	0 ,001416	0 ,002465.

Hieraus geht hervor, daſs der Coëfficient A in dem Falle, wo das Calorimeter sich erwärmt, bedeutend gröſser ist als in dem, wo es erkaltet.

Aus allen diesen Beobachtungen darf geschlossen werden, daſs man sich der Formel (1) zur Berechnung der

Berichtigungen bedienen könne, doch mit der Bedingung, den Werth des Coëfficienten A so viel wie möglich bei jedem Versuch durch gleichzeitige Beobachtungen nur unter möglichst ähnlichen Bewegungszuständen zu bestimmen.

Die allgemeine Formel, welche die Erkaltung während des Zeitelements Δx ausdrückt, ist also

$$-\Delta\vartheta = A\vartheta\Delta x - K\Delta x,$$

wo A und K Coëfficienten sind, die für jeden Versuch specielle Werthe haben. Wir wollen nun sehen, wie sie durch die Beobachtungen selbst zu berechnen sind.

Sey t_0 die Anfangstemperatur des Wassers im Calorimeter C; t_1 die Maximumtemperatur desselben nach dem Durchgang des Dampfs; τ die Temperatur der umgebenden Luft; T die Temperatur des Dampfs im Vertheilungshahn R; t'_0 und t'_1 die Anfangs- und Endtemperatur des Thermometers im zweiten Calorimeter.

Wir wollen den S. 530 beschriebenen Doppelversuch in mehre Perioden theilen:

Erste Periode. Die beiden Calorimeter befinden sich in den Temperaturen t_0 und t'_0, in niedrigeren als die Temperatur τ der Luft; der Dampf geht durch den Vertheilungshahn und begiebt sich direct in den Condensator. Man beobachtet die Erwärmung, welche unter diesen Umständen die beiden Thermometer im Verlauf von 5 Minuten erleiden. Wir nehmen das Zeitelement Δx zu einer Minute an, und bezeichnen mit $\Delta\vartheta$ und $\Delta\vartheta'$ ein Fünftel der Erkaltung, die innerhalb 5' erfolgt. So erhalten wir:

$$\left.\begin{array}{l}\Delta\vartheta = A\,(\tau_0 - t_0) + K \\ \Delta\vartheta' = A\,(\tau_0 - t'_0) + K\end{array}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Da beide Calorimeter fast dieselbe Temperatur besitzen, und in Bezug auf den Hahn R eine symmetrische Stellung haben, so kann man K als gleich in beiden Gleichungen ansehen, und diese reichen also hin zur Bestimmung der Constanten A und K.

Zweite Periode. Der Dampf geht in das Calorimeter C, dessen Temperatur bis zum Maximum t_1 steigt. So lange

der Hahn R offen ist, steigt die Temperatur beinahe regelmäſsig; so wie er aber geschlossen wird, steigt sie nur sehr langsam bis zu ihrem Maximum, welches sie nach 2 bis 3 Minuten erreicht.

Wir wollen die Zeit zwischen den Beobachtungen der Anfangs- und Endtemperatur in drei Theile zerfällen.

1. Die Zeit m, während welcher das Wasser des Calorimeters C von der Anfangstemperatur t_0 auf die Temperatur τ der Luft steigt. Der Wärmegewinn wird ausgedrückt durch

$$m(A \,.\, \tfrac{1}{2}(\tau - t_0) + K) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

wo A und K die durch die Versuche der ersten Periode bestimmten Werthe haben. Allein besser ist, nur K als bekannt durch diese Versuche vorauszusetzen, und A durch gleichzeitige Beobachtung des Calorimeters C' zu bestimmen; für letzteres gilt die Formel

$$\Delta\vartheta' = m(A \,.\, \tfrac{1}{2}(\tau - t'_0) + K \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

2. Die Zeit m_1 zwischen dem Moment, wo das Calorimeter eine der Lufttemperatur gleiche Temperatur angenommen hat, und dem, wo man den Hahn schlieſst und die Temperatur des Calorimeters fast auf ihrem Maximum t_1 ist. Wir setzen dabei voraus, die Erkaltung sey dieselbe, wie wenn der Temperatur-Ueberschuſs beständig $\frac{1}{2}(t_1 - \tau)$ gewesen wäre. Man hat also für die Erkaltung:

$$m_1 (A_1 \,.\, \tfrac{1}{2}(t_1 - \tau) - K) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

worin A nicht denselben Werth hat wie im ersten Theil; der Werth desselben ergiebt sich aus den Beobachtungen, die während der dritten Periode gemacht werden.

Was K betrifft, so wollen wir voraussetzen, es sey proportional dem Unterschied zwischen den Temperaturen des Hahns und des Calorimeters, folglich annehmen, es sey

$$K \frac{T - \frac{1}{2}(t_1 + \tau)}{T - t_0}$$

wo K denselben Werth hat wie zuvor.

3. Die Zeit m_2 zwischen dem Schlieſsen des Hahns und

Digitized by Google

dem Beobachten des Maximums. Hier wird die Erkaltung vorgestellt durch:

$$m_2\left[A_1(t_1-\tau)-K\frac{T-t_1}{T-t_0}\right]\quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

wo A denselben Werth wie beim vorhergehenden Versuch besitzt, und sich aus den Beobachtungen der dritten Periode berechnet.

Dritte Periode. Das im Calorimeter C verdichtete Wasser wurde abgelassen und die gleichzeitige Erkaltung beider Calorimeter 5 Minuten lang beobachtet. Für das Calorimeter C hat man:

$$\Delta\vartheta=A_1(t_1-\tau)-K\frac{T-t_1}{T-t_0}\quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

daraus ergiebt sich der Werth von A_1, dessen man für die Formeln der zweiten Periode bedarf.

Das Calorimeter C' befindet sich unter fast denselben Bedingungen wie in der ersten Periode. Man hat demnach:

$$\Delta\vartheta'=A'(t'_0-\tau)+K\quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

K kann als constant geblieben betrachtet werden; A' wird wenig von A verschieden seyn, allein zweckmäſsiger ist es, seinen Werth aus der vorhergehenden Gleichung abzuleiten und diesen Werth in der folgenden Periode, wo das Calorimeter C' functionirt, anzuwenden.

Vierte Periode. Der Dampf geht in das Calorimeter C'; das Calorimeter C functionirt blind (*à blanc*).

Die Zeit zwischen dem Oeffnen des Hahns und dem Beobachten der Maximum-Temperatur wird wieder in drei Theile zerfallen.

1. Die Zeit m', während welcher das Wasser im Calorimeter C' von der Anfangstemperatur t'_0 bis zur Temperatur τ der umgebenden Luft steigt; während dieser Zeit ist der Wärmegewinn

$$m'(A'.\tfrac{1}{2}(\tau-t'_0)+K).$$

2. Die Zeit m'_1 zwischen dem Moment, da das Calorimeter die umgebende Temperatur erreicht, und dem, wo

man den Hahn schlieſst und die Temperatur ihrem Maximum sehr nahe ist. Der Wärmeverlust wird vorgestellt durch

$$m'_1 \left[A'_1 \frac{t'_1 - \tau}{2} - K \frac{T - \frac{1}{2}(t'_1 + \tau)}{\tau - t'_0} \right] \quad . \quad (11)$$

Der Werth des Coëfficienten A'_1 ergiebt sich aus der Beobachtung der gleichzeitigen Erkaltung des Calorimeters C, welche giebt

$$\Delta \vartheta_1 = A'_1 (t_1 - \tau) - K \frac{T - t_1}{T - t_0} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

3. Die Zeit m'_2 zwischen dem Schlieſsen des Hahns und dem Beobachten der Maximum-Temperatur des Calorimeters C'; während derselben ist der Wärmeverlust

$$m'_2 \left[A'_1 (t'_1 - \tau) - K \frac{T - t'_1}{T - t'_0} \right] \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

wo A'_1 denselben Werth hat wie zuvor.

Fünfte Periode. Man läſst das Wasser aus dem Calorimeter C' ab, und beobachtet 5′ lang das Sinken der Thermometer beider Calorimeter, die beide Wasser von höherer Temperatur als die der umgebenden Luft einschlieſsen. Die Formeln, die nun für die Erkaltung in 1′ gelten, sind respective für das Calorimeter C und C':

$$\left. \begin{aligned} \Delta \vartheta &= A'_1 (t_1 - \tau) - K \frac{T - t_1}{T - t_0} \\ \Delta \vartheta' &= A'_1 (t'_1 - \tau) - K \frac{T - t'_1}{T - t'_0} \end{aligned} \right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (14)$$

Mittelst dieser beiden Ausdrücke lassen sich neue Werthe von A'_1 und K berechnen, die man dann mit den früher erhaltenen vergleichen kann. Klar ist, daſs die Werthe von t_0, t'_0, t_1, t'_1 sich während der Dauer dieser Versuche um Kleinigkeiten ändern; in jedem Fall nimmt man sie so, wie die directe Beobachtung sie liefert.

Endlich wurde, wie Seite 533 gesagt, das Thermometer des Calorimeters, nach dem Moment, wo es sein Maximum zeigte, noch von Minute zu Minute beobachtet bis zu dem Moment, wo man das aus der Verdichtung des

Digitized by Google

Dampfs entstandene Wasser ablieſs. Gesetzt diese Beobachtungen geschehen während m_3 Minuten. Klar ist, daſs wenn das verdichtete Wasser dieselbe Temperatur hätte wie das Wasser des Calorimetérs, alsdann die Erkaltung die nämliche seyn würde, wie bei den Beobachtungen, die nach dem Ablassen des Wassers geschehen. Nach diesen wäre sie aber

$$m_3 \Delta x \left[A_1 (t_1 - \tau) + K \frac{T - t_1}{T - t_0} \right]$$

Zieht man von dem Werth dieses Ausdrucks die wirklich beobachtete Erkaltung ab, so erhält man die sehr kleine Wärmemenge, welche das verdichtete Wasser während dieses Zeitraums dem Calorimeter noch lieferte; wir wollen sie mit q bezeichnen.

Somit hat man endlich für die kleinen Wärmemengen, die man den direct beobachteten Temperatur-Anwüchsen hinzufügen muſs,

beim Calorimeter C

$$\left.\begin{aligned} \Sigma\Delta\vartheta = -m\left[A\frac{\tau - t_0}{2} + K\right] + m_1\left[A_1\frac{t_1 - \tau}{2} - K\frac{T - \frac{1}{2}(t+\tau)}{T - t_0}\right] \\ + m_2\left[A_1(t_1 - \tau) - K\frac{T - t_1}{T - t_0}\right] + q \end{aligned}\right\} \quad (15)$$

und beim Calorimeter C'

$$\left.\begin{aligned} \Sigma\Delta\vartheta' = -m'\left[A\frac{t - t'_0}{2} + K\right] + m'_1\left[A'_1\frac{t'_1 - \tau}{2} - K\frac{T - \frac{1}{2}(t'_1+\tau)}{T - t'_0}\right] \\ + m'_2\left[A'_1(t'_1 - \tau) - K\frac{T - t'_1}{T - t'_0}\right] + q' \end{aligned}\right\} \quad (16)$$

Mit einem Wort, der Geist der Methode besteht darin, daſs man die Berichtigungen für das Calorimeter, welches *wirklich functionirt*, nach den Beobachtungen bestimmt, die gleichzeitig am zweiten Calorimeter gemacht werden, an demjenigen, welches *blind functionirt*, d. h. unter gleichen Umständen der äuſseren Störung, aber ohne Dampf zu empfangen, so daſs seine Veränderungen nur Folgen der störenden Ursachen sind, die gleichzeitig auf das erste Calorimeter einwirken.

Man beobachtet im Kolben o die Temperatur θ des ver-

Digitized by Google

dichteten Wassers unmittelbar nachdem es aus dem Calorimeter abgelassen worden. Diese Temperatur weicht immer etwas von der Maximumtemperatur des Calorimeters ab, aber der Unterschied erreicht selten 1°.

Die Temperatur θ ist nicht absolut richtig; offenbar sinkt sie etwas, während das Wasser abfließt. Einige directe Versuche, gemacht unter möglichst ähnlichen Umständen wie die bei den wirklichen Versuchen stattfindenden, haben mir gezeigt, daſs dieses Sinken von 0°,1 bis 0°,2 schwankte, je nach dem Temperatur-Ueberschuſs der umgebenden Luft. Diese kleine Berichtigung wurde jedesmal an der beobachteten Temperatur θ angebracht; übrigens ist die hieraus entspringende Unsicherheit ganz unbedeutend, denn leicht kann man sich überzeugen, daſs daraus kein Fehler von $\frac{1}{20000}$ in der gesuchten latenten Wärme hervorgeht.

In Wirklichkeit ist man bei Berechnungen der Correctionen oft genöthigt sich von der eben beschriebenen Methode etwas zu entfernen, weil die Werthe dieser Correctionen sehr klein sind. So sind die Gleichungen (3) und (5) selten numerisch genug von einander verschieden, daſs man sie als zwei besondere Gleichungen betrachten und zur Bestimmung der beiden Constanten A und K gebrauchen könnte. Dasselbe gilt von den Gleichungen (12) und (14) verglichen mit einander. Vielmehr, da man ohne merklichen Fehler K als constant für sehr wenig verschiedene Temperatur-Ueberschüsse $T-t$ annehmen kann, ist es besser, unter allen Gleichungen, die aus den beim gewöhnlichen Druck der Atmosphäre angestellten Versuchen abgeleitet werden, diejenigen auszuwählen, die zur Bestimmung dieser Gröſse am geeignetsten sind, und das daraus abgeleitete Mittel bei allen Versuchen anzuwenden.

So fand man $K=0°,0040$ für einen Temperatur-Unterschied $T-t=88°$.

Ist einmal der Werth von K bestimmt, so geben die Gleichungen (3), (5) und (8) bei jedem Versuch die besonderen Werthe von A und A'. Die Werthe

Digitized by Google

von A und A' oscilliren um 0°,0022
die von A_1 und A'_1 - - 0°,0014

Nähme man in den Formeln (15) und (16) diese Werthe von A, A_1 und K als constant für alle Versuche an, so fände man, als Berichtigungen, Werthe, die kaum um 0°,01 von den genaueren Werthen abweichen, welche man bei Berücksichtigung aller aufgezählten Umstände erhält.

Das Gewicht der kupfernen Calorimeter mit ihrem Schlangenrohr, dem Agitator und den inneren Verbindungsschrauben, beträgt

für C . . 15615 Grm.; für C' . . 15542 Grm.

Die specifische Wärme des Kupfers = 0,0951 angenommen [1]) erhalten wir für den Wasserwerth des Calorimeters

C . . . 1482^{grm},8; C' . . . 1475^{grm},7.

Die bei jedem Versuch in die Calorimeter gebrachte Wassermenge hatte immer ein gleiches, in dem Gefäſs H abgemessenes Volum. Durch äuſserst sorgfältige Wägungen bestimmte man das Gewicht des Wassers, welches es bis zum Visirstrich füllte. In einem ersten Versuch betrug dieſs Gewicht 65039^{grm},4 bei 12°,06; bei einem zweiten 65046^{grm},3 bei 12°.

Allein man bedurfte der genauen Kenntniſs des Gewichtes Wasser, welches das Maaſsgefäſs bei den verschiedenen, bei den Versuchen stattfindenden Temperaturen füllte. Dazu gelangte man durch Rechnung einerseits mittelst der übereinstimmenden Resultate von Despretz [2]) und Pierre [3]) über die Ausdehnung des Wassers, und andrerseits mittelst des, durch eigends angestellte Versuche ermittelten Coëfficienten der kubischen Ausdehnung des Eisenblechs, wodurch sich derselbe = 0,0000305 ergab.

[Darnach giebt das Original eine Tafel, welche das Gewicht des in die Calorimeter gebrachten Wassers, so-

1) *Ann. de chim. et de phys. Sér. II. T. LXXIII.. p.* 37. (Ann. Bd. *LI.* S. 213.)

2) *Ann. de chim. et de phys. Sér. II. T. LXX. p.* 47.

3) *Ann. de chim. et de phys. Sér. III. T. XV. p.* 350.

Digitized by Google

wohl an sich, als vermehrt um den Wasserwerth dieser Instrumente, für alle Grade von 0° bis 15° enthält.]

Die Quecksilberthermometer der Calorimeter waren mit gröſster Sorgfalt graduirt. Ein Centigrad nahm auf dem Thermometer in *C* . . 18P,7620, und auf dem in *C'* . . 18,5800 ein, wonach es leicht war mit dem Fernrohr noch $\frac{1}{200}$ eines Centigrades abzulesen.

Nachstehende Tafel enthält (auszugsweise [1]) die Resultate sämmtlicher unter dem Druck der Atmosphäre angestellter Versuche, 44 an der Zahl.

Calorimeter.	Wassergewicht d. Calorimeter. Grm.	$t_1 - t_0$ berichtigt.	Verdichtetes Wasser. Gewicht. Grm.	Temperatur.	Dampf. Druck. mm.	Temperatur [2]) berechnet.	beobachtet.	Gesammtwärme d. Dampfs.
C	66524,0	8°,744	949,10	21°,50	746,52	90°,49		633,3
C	20,4	11,483	1255,15	24,80	746,55	99,49		634,1
C	34,4	11,853	1287,88	22,85	767,06	100,26	100°,58	635,2
C	34,4	11,049	1200,79	21,98	765,94	100,22	100,25	634,0
C'	38,6	12,173	1316,85	21,98	770,13	100,37	100,09	633,4
C'	38,1	13,071	1413,45	21,98	768,37	100,31	100,18	635,4
C	23,5	11,347	1231,10	23,71	746,43	99,49	—	636,8
C	23,1	11,336	1230,10	23,38	745,71	99,46	—	636.3
C	23,3	11,428	1240,23	23,53	741,29	99,31	—	636,4
C	22,5	11,374	1233,05	24,16	740,82	99,28	—	637,6
C	35,4	11,739	1272,84	22,37	765,19	100,19	100,44	636,0
C'	27,3	12,079	1308,85	23,00	765,19	100,19	100,56	636,8
C'	26,2	11,910	1287,65	23,03	765,23	100,19	100,44	638,3
C	34,4	11,791	1275,57	22,85	765,28	100,19	100,49	637,9
C'	26,2	10,354	1121,04	21,63	765,20	100,19	100,19	635,9

Calo-

1) Fortgelassen sind nämlich die Spalten, welche enthalten: die No. des Versuchs, die Anfangstemperaturen t_0, die Endtemperatur t_1, den beobachteten Unterschied $t_0 - t_1$, die Mitteltemperatur der Luft τ, die Zeit der Einströmung des Dampfs, die Zeit bis zum Sinken der Temperatur, die Leitungswärme (aus welchen letzten 7 Angaben der berichtigte $t_0 - t_1$ berechnet ist) und der Druck des Dampfs, in Atmosphären.

2) Von den Temperaturen ist die *berechnete* aus dem Barometerstand abgeleitet; sie ist im Allgemeinen etwas kleiner als die andere, an den Thermometern des Kessels *beobachtete*, und dieſs muſs so seyn, denn wenn die Destillation des Wassers gehörig vor sich gehen soll, muſs die Spannkraft des Dampfs im Kessel etwas gröſser seyn als der Druck der Atmosphäre.

Digitized by Google

Calorimeter.	Wassergewicht d. Calorimeter. Grm	$t_1 - t_0$ berichtigt.	Verdichtetes Wasser. Gewicht. Grm.	Verdichtetes Wasser. Temperatur.	Dampf. Druck. mm.	Dampf. Temperatur berechnet.	Dampf. Temperatur beobachtet.	Gesammtwärme des Dampfs.
		°		°		°	°	
C	66535,2	11,761	1274,57	22,22	767,00	100,26	100,53	635,9
C'	26,7	12,688	1371,61	22,38	767,03	100,26	100,58	637,9
C'	27,6	12,667	1369,23	22,61	767,12	100,26	100,58	637,9
C	33,4	10,154	1099,03	20,92	767,02	100,26	100,38	635,6
C	34,0	10,360	1120,99	21,00	767,00	100,26	100,36	635,8
C'	26,2	13,137	1425,42	23,81	767,09	100,26	100,56	636,7
C'	26,2	13,170	1425,58	23,00	765,87	100,22	100,47	637,6
C	35,0	12,251	1213,19	21,45	765,72	100,22	100,63	638,4
C'	27,0	12,690	1376,68	23,67	765,90	100,22	100,70	636,8
C	34,9	11,364	1230,03	22,00	765,92	100,22	100,67	636,6
C'	27,1	12,209	1321,87	22,85	765,85	100,22	100,58	637,2
C	45,8	12,843	1384,70	18,79	770,10	100,37	100,40	636,1
C'	45,6	11,782	1266,75	18,00	768,50	100,32	100,15	636,7
C'	38,5	12,948	1395,18	19,37	768,47	100,32	100,13	637,3
C	45,3	12,564	1354,70	19,32	768,32	100,31	100,20	636,1
C	44,2	12,750	1369,22	16,03	766,19	100,22		635,6
C'	36,9	18,064	1956,01	22,37	766,24	100,22		636,9
C	44,9	13,506	1455,09	18,36	767,15	100,26		635,9
C'	37,9	14,924	1612,69	20,19	767,23	100,26		635,9
C	45,6	12,578	1357,20	18,89	735,76	99,09		635,7
C'	37,8	16,371	1772,29	21,50	735,76	99,09		636,1
C	45,6	12,675	1363,38	18,02	735,09	99,07		636,6
C'	38,6	14,609	1575,64	20,19	735,09	99,07		636,9
C	43,3	13,292	1431,45	18,16	742,87	99,36		636,1
C'	37,1	15,035	1619,65	19,18	742,87	99,36		636,8
C	44,2	13,166	1413,95	16,86	742,08	99,33		637,3
C'	37,8	15,658	1691,20	20,19	742,05	99,33		636,4
C	45,0	13,743	1483,10	19,03	740,53	99,27		635,7
C'	38,4	14,751	1590,50	19,75	740,53	99,27		636,8

Nimmt man die ersten 6 Versuche aus, die als vorläufige zu betrachten sind, da sie absichtlich unter den ungünstigsten Umständen angestellt wurden, so geben die übrigen 38, deren Extreme 635,6 und 638,4 sind, als allgemeines Mittel 636,67 für die Gesammtwärme, welche der Dampf bei Verdichtung zu flüssigem Wasser von 0° abgiebt.

II. Gesammtwärme des Dampfs unter Drucken gröſser als der der Atmosphäre.

Die Apparate waren so eingerichtet, daſs die Versuche mit Dampf von hohem Druck unter ganz ähnlichen Umständen geschahen wie die früheren mit Dampf unter dem Druck

Digitized by Google

der Atmosphäre. Der äuſsere Luftdruck ist nun ersetzt durch den Druck einer künstlichen Atmosphäre, den man nach Belieben abändern konnte. Diese Atmosphäre hat ein bedeutendes Volum und wird in constanter Temperatur erhalten, so daſs ihre Elasticität während der Dauer eines Versuchs nicht merklich schwankt.

Die Luft in dem Behälter *E F* wird mittelst der Druckpumpe comprimirt, um den zu den Versuchen verlangten Druck zu erhalten, der mit dem Quecksilbermanometer gemessen wird. Das Sieden des Wassers im Kessel ist so regelmäſsig wie wenn es unter dem gewöhnlichen Druck der Atmosphäre vor sich ginge. Die Versuche geschehen genau in derselben Weise, wie S. 530 und etc. auseinandergesetzt worden, so daſs dem dort Gesagten nichts hinzuzusetzen ist. Das Manometer wurde im Laufe eines Versuchs zwei Mal beobachtet, zuerst einige Augenblicke nach dem Oeffnen des Hahns *R*, und darauf einige Augenblicke nach dem Schlieſsen desselben. Man nahm an, der Druck, unter welchem der Dampf destillirte, sey das Mitel aus diesen beiden Beobachtungen, die übrigens stets nur sehr wenig von einander abwichen.

Die Berichtigungen an den beobachteten Temperatur-Erhöhungen bestimmten sich auf dieselbe Weise wie bei den unter dem Druck der Atmosphäre gemachten Versuchen. Die Elemente dieser Berichtigungen wurden, wie S. 534 gesagt, durch die Versuche selber gegeben.

Das aus der Verdichtung des Dampfs entstandene Wasser, welches beim Oeffnen des Hahns *R* mit Gewalt aus dem Calorimeter hervordrang, wurde im Kolben *O* gesammelt und gewägt. Die Zeit seines Ausflieſsens ist sehr kurz, und es muſs daher einen geringeren Wärmeverlust erleiden als bei den Versuchen, die unter atmosphärischem Druck geschehen. Dessenungeachtet wurde angenommen, daſs das Wasser bei diesem Umgieſsen etwa 0°,2 verliere, weil es einer neuen Quelle zum Wärmeverlust ausgesetzt war. Der Dampf nämlich, wenn er sich in einer comprimirten Luft verdichtet, löst von dieser Luft eine gröſsere Menge als das

Digitized by Google

Wasser aufgelöst enthalten kann, wenn es in den Kolben gelangt. Es entwickeln sich demnach aus dem Wasser eine Menge kleiner Luftblasen, die es für einige Augenblicke milchig machen und nothwendig eine gewisse Wärmemenge fortschleppen.

Bis zu einem Druck von 10 Atmosphären ist der Gang der Versuche sehr leicht und merkwürdig regelmäſsig, so daſs die Resultate dieselbe Genauigkeit haben, wie die der unter gewöhnlichem Druck der Atmosphäre angestellten Versuche. Ueber 10 Atmosphären hinaus werden aber die Versuche schwieriger; man muſs das Feuer unter dem Kessel sehr verstärken; die verschiedenen Theile des Apparats leiden bedeutend und man muſs sie oft untersuchen, um sich zu versichern, daſs sie nicht undicht werden.

Jeden Morgen goſs man das Wasser in den Kessel zurück, welches am Tage zuvor überdestillirt worden, und welches, mit dem darin gebliebenen, etwa 150 Liter ausmachte. Diese Wassermenge war, bei zweckmäſsiger Leitung des Feuers, zu vier bis sechs aufeinanderfolgenden Bestimmungen hinreichend. Dadurch, daſs man viel destillirtes Wasser in den Kessel brachte, verhinderte man das Einkrusten des Kessels, welches sonst nach kurzer Zeit erfolgt seyn würde.

Nach dem letzten Versuch an jedem Tage verschloſs man, während im Kessel das Wasser noch siedete, den Hahn R_4 des Luftbehälters, um für den morgenden Tag die darin enthaltene comprimirte Luft zu bewahren. Man verlor also nur die kleine Menge comprimirter Luft, die im Condensator und den Verbindungsröhren des Apparats enthalten war. Diese Luft entwich beim Oeffnen der Hähne r_1 der Calorimeter. Am andern Morgen schrob man die Oeffnung des Kessels auf und brachte die nöthige Wassermenge hinein.

Die Versuche konnten bis zu einem Druck von 14 Atmosphären mit vollem Erfolg angestellt werden, wenn ab und zu die Fugen der Apparate wieder dicht gemacht wurden. Es war sogar eine Reihe Versuche unter stärkerem Druck be-

Digitized by Google

gonnen worden, allein der Kessel wurde so undicht, daſs man damit einhalten muſste. Der Druck von 14 Atmosphären, der bei diesen Versuchen erreicht wurde, übertrifft auch schon um vieles denjenigen, den man bei Dampfmaschinen anwendet, da dieser selten über 5 bis 6 Atmosphären hinausgeht.

Nachstehende Tafel enthält (auszugsweise in ähnlicher Art wie die frühere) die Resultate von 73 Versuchen, die bei Drucken bis zu 14 Atmosphären angestellt wurden.

Calorimeter.	Wassergewicht d. Calorimeters. Grm.	$t_1 - t_0$ berichtigt.	Condensirtes Wasser. Gewicht. Grm.	Condensirtes Wasser. Temp.	Dampf. Druck in Atmosph.	Dampf. Temperatur.	Gesammtwärme des Dampfs	Gesammtwärme d. Dampfs weniger d. Temp. d. Dampfs.
		°		°		°		
C	66537,0	13,519	1456,27	24,68	1,905	119,25	642,3	523,0
C	36,9	9,356	1000,48	19,72	1,924	119,60	641,8	522,2
C	37,4	11,678	1253,75	22,36	2,083	122,17	642,2	520,0
C	45,8	12,070	1282,58	18,12	2,293	125,2	643,9	518,7
C'	38,5	15,603	1669,45	21,73	2,327	125,5	643,6	518,1
C	45,8	12,387	1315,25	18,16	2,433	127,2	644,8	517,6
C'	38,5	14,246	1517,46	20,42	2,568	129,0	645,1	516,1
C	27,1	11,694	1247,20	25,27	3,007	134,4	649,0	514,6
C	26,6	11,811	1262,70	25,27	2,991	134,2	647,5	513,3
C	23,0	11,575	1234,23	24,83	3,072	135,1	648,5	513,4
C	23,0	11,635	1238,80	24,39	3,060	135,0	649,1	514,1
C	25,2	11,583	1235,50	23,96	3,080	135,2	647,6	512,4
C	45,4	12,998	1376,53	18,76	3,113	135,5	647,0	511,5
C'	38,5	14,053	1488,95	19,42	3,119	135,7	647,3	511,6
C'	38,7	15,459	1641,90	21,25	3,193	136,4	647,6	511,2
C	45,7	11,479	1212,75	17,59	3,288	137,5	647,4	509,9
C'	38,4	13,278	1407,72	19,69	3,313	137,7	647,2	509,5
C	45,6	11,504	1211,70	16,84	3,394	138,6	648,4	509,8
C	44,9	12,226	1287,05	17,32	3,739	142,0	649,2	507,2
C'	37,1	12,714	1339,02	17,29	3,764	142,2	648,9	506,7
C	41,4	12,248	1184,84	16,19	3,831	142,5	647,8	505,3
C'	37,9	12,870	1353,60	17,92	3,889	143,4	650,3	506,9
C	34,4	11,501	1221,20	22,95	4,003	144,3	649,4	505,1
C'	38,5	13,711	1445,32	18,74	4,013	144,3	649,7	505,4
C	28,3	11,735	1246,50	24,54	4,100	145,3	651,0	505,7
C	28,3	12,125	1291,00	25,12	4,116	145,4	649,9	504,5
C	27,6	12,271	1307,01	24,54	4,144	145,6	649,1	503,5
C	37,8	11,434	1208,80	21,79	4,241	146,5	651,1	504,6
C	31,8	12,276	1305,50	24,13	4,373	147,6	649,6	502,0
C	33,0	11,276	1299,00	24,12	4,523	149,0	652,8	503,8
C	34,3	12,252	1296,48	23,96	4,692	150,2	652,6	502,4
C'	37,5	10,917	1144,95	15,59	5,109	153,5	650,1	496,6
C	44,6	14,233	1499,90	18,70	5,191	154,1	650,2	496,1

Digitized by Google

Calorimeter.	Wassergewicht d. Calorimeters. Grm.	$t_1 - t_0$ berichtigt.	Condensirtes Wasser. Gewicht. Grm.	Condensirtes Wasser. Temp.	Dampf. Druck in Atmosph.	Dampf. Temperatur.	Gesammtwärme des Dampfs.	Gesammtwärme d. Dampfs weniger d. Temp. d. Dampfs.
C	66542,5	12°,784	1338,14	15°,84	5,335	155°,1	651,3	496,2
C'	37,7	13,317	1402,45	18,36	5,352	155,2	650,0	494,8
C'	37,3	14,194	1490,45	18,59	5,353	155,2	652,0	496,8
C	43,2	12,534	1313,88	16,42	5,357	155,3	651,0	495,7
C	44,5	12,101	1269,90	17,32	5,415	155,7	651,4	495,7
C	41,0	13,028	1360,26	15,84	5,520	156,5	652,9	496,4
C	42,0	14,453	1518,13	18,16	5,616	157,1	651,4	494,3
C	41,4	14,238	1491,04	17,52	5,724	157,8	652,0	494,2
C	44.5	12,248	1280,25	16,71	6,109	160,3	653,1	492,8
C'	37,9	14,401	1509,65	18,89	6,123	160,4	653,4	493,0
C'	37,5	9.984	1038,70	14,77	6,344	161,8	654,1	492,3
C	45,5	12,351	1292,20	17,77	6,818	164,6	653,6	489,0
C'	38,6	13,947	1459,05	19,65	6,858	164,9	655,4	490,5
C	44,2	13,343	1390,60	17,14	8,062	171,6	655,5	483,9
C'	37,5	14,572	1522,15	19,07	8,273	172,6	655,8	483,2
C'	38,7	11,414	1190,38	17,52	8,287	172,6	655,3	482,7
C	45,7	11,912	1241,32	17,20	8,328	172,8	655,6	482,8
C'	37,5	14,657	1530,15	19,05	8,380	173,1	656,1	483,0
C	44,1	12,942	1347,65	17,20	8,423	173,4	656,0	482,6
C'	36,4	13,907	1449,30	17,73	8,524	173,9	655,9	482,0
C	43,9	12,990	1353,48	17,60	8,530	174,0	656,0	482,0
C	45,0	12,935	1347,95	17,71	8,819	175,3	656,1	480,8
C'	38,2	14,557	1520,88	19,57	8,853	175,5	656,1	480,6
C	43,8	14,099	1457,30	18,59	9,671	179,3	662,3	483,0
C	44,6	13,422	1387,83	18,59	9,759	179,6	662,2	482,6
C'	38,2	14,235	1471,35	19,20	9,764	179,6	662,7	483,1
C'	37,7	14,983	1552,06	20,00	9,822	180,0	662,2	482,2
C	45,4	12,943	1337,88	18,88	10,600	183,2	662,4	479,2
C'	38,6	14,271	1478,64	20,77	10,666	183,5	662,8	479,3
C'	83,6	13,671	1413.98	19,75	10,699	183,7	662,8	479,1
C	45,4	15,549	1614,90	20,92	10,708	183,7	661,8	478,1
C'	38,5	14,203	1465,93	20,22	11,250	186,0	664,5	478,5
C	45,4	13,951	1440,52	20,42	11,267	186,0	664,9	478,9
C'	38,4	14,872	1537,38	20,60	11,744	187,9	664,4	476,5
C	44,9	14,314	1474,39	19,75	11,830	188,2	665,6	477,4
C'	38,4	15,619	1617,02	21,73	11,848	188,2	664,2	476,0
C	45,5	13,830	1427,75	21,66	13,344	193,8	666,0	472,2
C	44,4	14,272	1479,00	22,13	13,412	194,2	664,3	470,1
C'	38,4	16,272	1585,73	23,23	13,595	194,7	665,4	470,7
C	45,8	14,139	1456,67	20,48	13,625	194,8	666,0	471,2

Die letzte Columne entstand, indem von der Gesammtwärme des Dampfs die Temperatur desselben abgezogen wurde. Diese Temperatur ist die des Luftthermometers, berechnet aus dem in Millimetern beobachteten Druck (der

hier in der Tafel fortgelassen wurde), dem übrigens wie dem in Atmosphären angegebenen (der in der Tafel beibehalten ist), schon der am Barometer abgelesene atmosphärische Druck hinzugefügt ist.

III. Gesammtwärme des Dampfs unter Drucken geringer als der der Atmosphäre.

Die Druckpumpe wurde durch eine Saugpumpe ersetzt und damit der Behälter *EF* so weit geleert bis man den Druck erhalten hatte, unter welchem man die Bestimmungen machen wollte. Die Anstellungsweise der Versuche war die frühere; allein die Temperatur des aus der Verdichtung des Dampfs entstandenen Wassers konnte nicht mehr direct gemessen werden, weil sich dieſs Wasser nicht eher aus dem Calorimeter abzapfen lieſs, als bis man Luft hineingelassen hatte. Man war genöthigt anzunehmen, das Wasser habe, im Moment des Aufzeichnens der Maximum-Temperatur, gleiche Temperatur wie das des Calorimeters. Den aus dieser Hypothese etwa entspringenden Fehler verringerte man indeſs beträchtlich dadurch, daſs man die Erkaltung des Calorimeters die ersten zehn Minuten nach der Beobachtung des Maximums verfolgte und diese Erkaltung mit der verglich, die während der nächsten zehn Minuten stattfand. Der Unterschied zwischen den beiden beobachteten Resultaten muſste sehr nahe die Wärmemenge geben, welche das verdichtete Wasser fortfuhr dem Wasser des Calorimeters abzutreten, und man konnte annehmen, daſs nun das verdichtete Wasser gleiche Temperatur mit dem umgebenden Wasser besitze.

Bei jedem Paare von Versuchen schloſs man den Hahn R_4 des Luftbehälters *EF* und lieſs Luft sowohl in den Condensator als in den Dampfkessel treten; endlich sammelte man in dem Kolben *o* das in jedem Calorimeter verdichtete Wasser und wägte es.

Das Sieden des Wassers ist unter schwachen Drucken weit unregelmäſsiger als unter starken; es erfolgt immer unter Aufstoſsen und die Thermometer des Kessels zeigen

Digitized by Google

bedeutende Temperaturveränderungen an, je nach dem die Destillation mehr oder weniger lebhaft ist. Ueberhaupt zeigt sich bei diesen Versuchen ein ziemlich groſser Druck-Unterschied zwischem dem Dampf des Kessels und der Luft der künstlichen Atmosphäre. Da der Dampf nur eine sehr geringe Dichtigkeit hatte, so war man genöthigt, ihn mit vieler Geschwindigkeit eintreten zu lassen, damit der Versuch nicht zu lange dauerte. Die Heizung des Kessels geschah bei diesen Versuchen nicht mit Coaks oder Steinkohle, sondern mit Holzkohle, wobei sie leichter gehörig zu reguliren ist.

Folgende Tafel enthält die Resultate von 23 Versuchen, die unter Drucken von 0,64 bis 0,22 Atmosphären angestellt wurden.

Calorimeter.	Wassergew. d. Calorimeters[1]).	$t_1 - t_0$ berichtigt.	t_1.	Gew. des verdichtet. Wassers.	Druck d. Dampſs	Temp. des Dampſs. berechnet.	Temp. des Dampſs. beobachtet.	Gesammtwärme des Dampſs	Gesammtwärme des Dampſs wen. d. Tp. d. Dampſs
	grm		°	grm.	mm	°	°	°	°
C'	38,2	12,836	19,62	1390,85	488,75	88,11	87,96	633,4	545,3
C	45,4	11,277	17,90	1219,25	483,31	87,83	87,63	633,1	545,3
C'	37,8	13,204	20,33	1444,50	449,84	85,97	86,04	628,4	542,0
C'	38,5	12,898	19,21	1404,00	437,16	85,24	85,41	628,6	543,4
C	45,3	11,787	18,64	1278,98	436,62	85,20	85,32	631,7	546,5
C	45,6	11,473	17,74	1246,65	430,93	84,88	85,68	629,9	545,0
C	40,0	11,947	22,53	1310,63	401,40	83,08	83,61	628,9	545,8
C'	34,9	12,628	21,63	1378,34	394,92	82,66	82,98	631,0	548,3
C	42,4	12,229	21,05	1338,45	369,80	81,03	81,42	628,8	547,8
C	34,4	11,320	22,31	1243,87	363,36	80,60	83,18	627,7	547,1
C	35,0	11,219	22,14	1230,15	360,12	80,37	81,08	628,8	548,4
C	43,5	11,424	19,44	1244,23	357,13	80,17	80,63	630,2	550,0
C	43,5	9,024	17,01	979,10	348,22	79,55	79,29	630,1	550,5
C'	38,1	10,754	17,67	1174,26	330,63	78,28		627,0	548,7
C	45,3	13,330	20,20	1457,37	307,17	70,50	79,76	628,6	552,1
C'	38,1	13,277	20,28	1462,02	247,07	71,35	72,60	624,4	553,0
C'	38,2	11,471	18,28	1264,00	244,55	71,11	72,85	622,2	551,1
C	45,3	11,835	18,69	1294,22	238,09	70,49	71,97	626,9	556,4
C	45,3	12,412	19,17	1359,50	230,17	69,70	70,77	626,4	556,7
C'	38,4	12,618	19,12	1390,98	213,72	68,01	70,41	622,5	554,5
C	45,5	11,826	18,23	1297,23	198,10	66,30	68,03	624,7	558,1
C'	38,4	12,926	19,58	1424,83	181,47	64,34	67,78	622,9	558,6
C	45,5	11,711	18,25	1284,34	170,91	63,02	65,38	625,5	562,5

1) d. h. der Ueberschuſs über 66500 Grm.

Digitized by Google

Vergleicht man die fast unter gleichem Druck gemachten Versuche mit einander, so sieht man, daſs sie zwar etwas gröſsere Unterschiede als die in den vorhergehenden Tafeln zeigen, daſs aber nur ein einziger dieser Unterschiede 4,7, d. h. etwa $\frac{1}{150}$ der zu messenden Gröſse erreicht.

Ich habe nicht gesucht, mit meinem groſsen Apparat die Gesammtwärme des Dampfs unter kleineren Drucken als 0,2 Atmosphäre zu bestimmen, weil das Sieden des Wassers unter so kleinen Drucken sehr unregelmäſsig ist. Da es indeſs, besonders für das Studium der meteorologischen Phänomene, wünschenswerth war, diese Wärmemenge unter schwachen Drucken genau zu kennen, so habe ich, nach mehrfachen Versuchen, folgenden Weg gewählt.

Statt die Wärmemenge zu bestimmen, die ein bekanntes Gewicht Dampf bei Sättigung unter bestimmtem Druck, bei seiner Verdichtung dem kalten Wasser eines Calorimeters abgiebt, habe ich die Wärmemenge aufgesucht, die ein bekanntes, in den Recipienten eines Calorimeters gebrachtes Gewicht Wasser diesem Calorimeter raubt, sobald es unter sehr schwachem Druck verdampft.

Zu dem Ende habe ich mich eines kleinen messingenen Calorimeters bedient, ähnlich dem des Hrn. Brix [1]), nur von etwas gröſseren Dimensionen. Es wurde gewogen, erstlich leer und dann nachdem mit einer Pipette etwa 5 Grm. destillirten Wassers in den Recipienten gebracht worden. Dadurch erfuhr man genau die Menge des zu verdunstenden Wassers. Man verband den Recipienten durch seine Tubulatur mit einer Flasche, die als Luftbehälter diente, und verknüpfte diese wiederum einerseits mit einer Luftpumpe und andrerseits mit einem Quecksilbermanometer.

Die als künstliche Atmosphäre dienende Flasche war in ein Kältegemisch von Eis und Kochsalz getaucht. Hierauf goſs man ein bestimmtes Volum Wasser von bekannter Temperatur in das Calorimeter, verschloſs dasselbe mit sei-

1) Ann. Bd. 55. S. 341.

Digitized by Google

nem Deckel und stellte in die Axe des Behälters ein sehr empfindliches Thermometer.

Man begann damit, die Erkaltung oder Erwärmung des im Calorimeter befindlichen Wassers unter fortwährendem Umrühren desselben, fünf Minuten lang zu beobachten. Damit das Erkalten regelmäſsig geschähe, hatte man das Calorimeter concentrisch in ein etwas gröſseres Blechgefäſs gestellt, welches es vor zufälligen Luftströmen schützte Durch rasches Auspumpen verringerte man nun die Elasticität der innern Luft auf einen bestimmten, am Manometer abgelesenen Werth, der nothwendig geringer seyn muſste als die Spannkraft des Wasserdampfs bei der Temperatur des Calorimeters. Sogleich begann die Destillation des im Recipienten des Calorimeters enthaltenen Wassers, indem sich der Dampf in der erkalteten Flasche verdichtete. Man beobachtete die Temperatur des Calorimeters, unter fortwährendem Umrühren seines Wassers, von Minute zu Minute, und las zugleich die Spannkraft am Manometer ab.

Man erkennt sogleich den Moment, wo das Wasser des Recipienten vollständig überdestillirt ist, weil dann das Sinken des Thermometers plötzlich einhält; eine sehr kurze Zeit bleibt die Temperatur stillstehend und darauf steigt sie langsam, wenn die Temperatur des Wassers im Calorimeter geringer ist als die der Umgebung. Ebenso erkennt man das Ende der Destillation am Manometer, weil dieses dann plötzlich um eine kleine Gröſse steigt.

Nun beobachtete man abermals das Steigen oder Sinken des Thermometers fünf Minuten lang. Combinirt mit dem Beobachten der Erkaltung während der fünf Minuten vor der Destillation, gab diese Beobachtung die Elemente, mittelst deren man die für die Endtemperatur nöthigen Berichtigungen streng ermitteln konnte, um so die Wärme welche das Calorimeter während des Versuchs durch die umgebende Luft verloren oder gewonnen hatte, in Rechnung zu ziehen.

Sey M das Gewicht des in das Calorimeter gebrachten

Digitized by Google

Wassers, vermehrt um den Wasserwerth des Calorimeters und seiner Anhängsel; m das Gewicht des der Verdampfung ausgesetzten Wassers; t_0 und t_1 die Anfangs- und die Endtemperatnr des Calorimeters, folglich $t_0 - t_1$ die Temperatur-Erniedrigung, welche das im Calorimeter befindliche Wasser in Folge der Verdampfung des im Recipienten enthaltenen Wassers erleidet.

Die Gröſse $t_0 - t_1$ bedarf wegen des Einflusses äuſserer Umstände auf das Calorimeter einer Berichtigung, die folgendermaſsen erhalten ward.

Man machte zuvor eine Reihe Versuche über die Geschwindigkeit der Erkaltung oder Erwärmung des mit Wasser von verschiedener Temperatur gefüllten Calorimeters, während die Luft nahezu gleiche Temperatur bewahrte. Nach den Resultaten dieser Versuche construirte man eine Curve, zu welcher die Temperaturen des Calorimeters als Abscissen und die Erkaltungsgeschwindigkeiten, d. h. die Temperatursenkungen in 1′, als Ordinaten genommen wurden. So erkannte man, daſs besagte Curve sehr wenig von der geraden Linie abwich und folglich als solche angesehen werden konnte.

Die directe Beobachtung der Erkaltung des Calorimeters in den fünf Minuten vor dem Versuch, und die der Erwärmung während der fünf Minuten nach demselben geben die beiden äuſsersten Punkte der geraden Linie, welche die Erkaltung bei jedem Versuch vorstellt. Es genügt also, auf diese Linie die Erkaltungen oder Erwärmungen aufzutragen, welche dieses Wasser, zufolge der minutlich gemachten Temperatur-Ablesungen, während jeder Minute erlitten hat. Die gesammte Berichtigung an $t_0 - t_1$ wird daher gleich seyn der algebraischen Summe e aller dieser partiellen Erkaltungen.

Bezeichnet man demnach mit X die Wärmemenge, welche ein Gramm Wasser bei Verdampfung unter den Umständen des Versuchs absorbirt, so hat man:

$$mX = M(t_0 - t_1 + e).$$

Damit X die *Gesammtwärme* des Dampfes vorstellte,

müſste das verdampfende Wasser m bei 0° in das Calorimeter gebracht worden seyn; es hatte aber anfangs die Temperatur t_0, folglich wird die Gesammtwärme seyn $X + t_0$.

Die Gröſse $X + t_0$ repräsentirt wohl die Wärmemenge, welche das Gewicht m an Wasser von 0° bei Verdampfung unter den stattfindenden Umständen absorbirt, aber es fragt sich: ist der entstandene Dampf ein gesättigter, und, wenn dieſs der Fall, welche Spannkraft oder Temperatur entspricht diesem Sättigungszustand? Dieſs sind die wahren Schwierigkeiten der Aufgabe, die mir nicht scheinen, mit Sicherheit gelöst werden zu können.

Wir kennen die Spannkraft f unserer Atmosphäre; sie ist gegeben durch das barometrische Manometer; allein offenbar muſs der Dampf in dem Recipienten $EFGH$ des Calorimeters eine beträchtlichere Spannung besitzen, weil sonst keine Destillation stattfinden könnte. [1]) Der Unterschied zwischen beiden Spannungen muſs sogar ziemlich groſs seyn, denn, wenn der Versuch unter günstigen Genauigkeitsbedingungen geschehen soll, muſs die Destillation ziemlich rasch erfolgen, damit die Berichtigung e immer nur ein sehr kleiner Bruch von $t_0 - t_1$ sey.

Eine Unsicherheitsquelle gleicher Natur existirt bei unsern Versuchen unter hohen Drucken. Nothwendig übertrifft der Druck des Dampfs im Kessel den der künstlichen Atmosphäre; allein es kann daraus kein merklicher Fehler entspringen, weil dieser Druck-Ueberschuſs immer nur ein äuſserst kleiner Bruch des gesammten Druckes ist. Anders verhält es sich aber mit den gegenwärtigen Versuchen, wo der Druck-Unterschied, wegen der Kleinheit des gesammten Drucks, ein beträchtlicher Bruchtheil von diesem seyn kann. Wahrscheinlich ist also die am barometrischen Manometer beobachtete Spannkraft f beträchtlich geringer als der mittlere Druck F, unter welchem der Dampf überdestillirte.

Ueberdieſs ist der Dampf beim Austreten aus dem Calorimeter nicht im Sättigungszustand. Er ist es im Moment seiner Entwicklung, und seine Spannung entspricht der Tem-

1) Ann. Bd. 55. Taf. IV. Fig. 1. P.

peratur τ, welche das verdampfende Wasser in diesem Moment besitzt; allein diese Temperatur liegt nothwendig unter der des umgebenden Wassers im Calorimeter. Ehe der Dampf entweicht, überhitzt er sich also an den Wänden des Calorimeters und raubt ihnen einen kleinen Antheil Wärme, wodurch sich das Resultat complicirt.

Also kennt man erstlich nicht genau die Temperatur ϑ, welcher der Sättigung des Dampfs entspricht, da diese Temperatur etwas höher seyn muſs als die, welcher eine dem Druck f des Manometers gleiche Spannkraft des Wasserdampfs entspricht. Und zweitens muſs der Werth $X+t_0$ etwas zu hoch gefunden werden, weil der Dampf bei einer höheren Temperatur als ϑ zum Calorimeter austritt.

Offenbar wird man diese Unsicherheiten sehr vermindern, wenn man den Druck f nur sehr wenig unterhalb derjenigen Spannkraft bringt, die für jeden Augenblick der Temperatur des Wassers im Calorimeter entspricht; allein dann geht die Destillation sehr langsam, der Versuch dauert sehr lange und dadurch allein ist er keiner Genauigkeit mehr fähig.

Ich glaube indeſs nicht, daſs die aufgezählten Umstände merklich auf die Resultate eingewirkt haben. Um mich davon zu versichern, machte ich die Versuche unter abgeänderten Umständen, bald unter einem sehr schwachen Druck, wobei die Destillation der 5 Grm. Wasser in 3 bis 4 Minuten vollendet war, bald unter einem stärkeren Druck, wobei die Destillation derselben Menge bis an 12 Minuten erforderte. Im ersten Falle muſsten die Ursachen der Störung viel wirksamer seyn als im zweiten, und dennoch waren die Unterschiede immer sehr gering. Ebenso veränderte ich die Anfangstemperatur des Wassers von 9° bis 28°.

Ich versuchte auch, ob man bei einer sehr langsamen Destillation genaue Resultate erlangen werde, wenn man die Erkaltungsgeschwindigkeit des Calorimeters, während das Wasser verdampft, vergleiche mit der, welche dieses Calorimeter unter denselben Umständen, aber ohne Destil-

Digitized by Google

lation von Wasser, darbietet; allein es schien mir, daſs es unmöglich sey, irgend etwas Gewisses aus diesem Verfahren herzuleiten, da die Destillation zu unregelmäſsig ist.

Wir haben gesagt, daſs man bei jedem Versuch ein gleiches Volum Wasser in das Calorimeter brachte. Das Gewicht dieses Wassers schwankte zwischen den Gränzen der Anfangstemperaturen t_0, die bei meinen Versuchen vorkamen, von 500 bis 502 Grm. Diesem Gewicht muſs der Wasserwerth des Calorimeters und seiner Anhängsel hinzugefügt werden; derselbe, bestimmt aus dem Gewicht des Apparats und der specifischen Wärme seines Materials, ergab sich zu 37,5 Grm. Eben dieser Werth wurde auch durch directe Versuche bestimmt, indem man die Temperaturveränderungen beobachtete, welche das Wasser des Calorimeters durch Zusatz einer bestimmten Menge heiſsen Wassers oder durch Schmelzung einer bekannten Menge Eis erlitt. So fand ich durch das Mittel aus einer groſsen Zahl von Versuchen den Wasserwerth des Calorimeters zu 42,3 Grm. Ich nehme für diesen Werth 40 an, was nahe das Mittel aus dem berechneten und dem direct gefundenen ist.

Folgende Tafel, die keiner besonderen Erläuterung bedarf, enthält alle 22 nach diesem Verfahren angestellten Versuche.

Gew d. verdampften Wassers m.	Gew. d. Wassers im Calorimet. M.	Temp. d. Calorimeters. anfangs t_0.	zuletzt t_1.	$t_0 - t_1$ berichtigt.	Mittl. Druck bei d. Destillation f.	Temp. bei der der Dampf die Spannkraft f besaſs.	Dauer der Destillation.	Wärme absorbirt vom verdampft. Wasser X.	Gesammte Wärme $X+t_0$.
grm	grm	°	°	°	mm	°			
5,250	542,0	9,21	3,55	5,748	4,5	− 0,2	11′	592,3	601,5
5,180	541,8	12,17	6,34	5,713	3,9	− 2,1	7	596,7	608,9
5,127	541,8	12,44	7,16	5,624	4,6	0	9	593,4	605,8
5,170	541,4	15,47	10,09	5,725	7,7	+ 7,4	10	599,0	614,5
5,262	541,3	16,47	10,95	5,815	8,3	+ 8,5	10	597,0	613,5
5,127	541,3	16,17	10,82	5,642	7,8	+ 7,6	9	595,3	611,5
5,178	541,0	18,74	13,26	5,592	9,0	+ 8,6	11	584,3	603,0
5,240	541,0	19,22	13,68	5,675	10,3	+ 11,8	10	585,9	605,1
5,220	541,0	19,21	13,63	5,738	7,8	+ 7,6	7	594,6	613,8

Gew. d. verdampften Wassers *m*.	Gew. d. Wassers im Calorimet. *M*.	Temp. d. Calorimeters. anfangs t_0.	zuletzt t_1.	$t_0 - t_1$ berichtigt.	Mittl. Druck bei d. Destillation *f*.	Temp. bei der der Dampf die Spannkraft *f* besaſs.	Dauer der Destillation.	Wärme, absorbirt vom verdampft. Wasser. X.	Gesammt-Wärme $X + t_0$.
grm	grm	°	°	°	mm	°			
5,252	541,0	20,20	14,60	5,725	11,9	+ 14,0	11'	589,7	609,9
5,152	541,0	20,31	14,82	5,557	10,0	+ 11,4	8	582,4	602,7
5,242	540,9	21,48	15,90	5,744	11,5	+ 13,5	12	592,8	614,3
5,271	540,8	21,72	16,01	5,761	6,6	+ 5,2	5	590,2	611,9
5,221	540,8	21,71	16,04	5,717	5,3	+ 2,0	4	591,3	613,0
5,200	540,4	23,05	17,40	5,694	12,4	+ 14,7	8	592,4	615,4
5,250	540,4	23,54	17,85	5,697	8,3	+ 8,5	4	587,1	610,6
5,195	540,3	22,81	18,17	5,626	8,3	+ 8,5	4	585,9	609,7
5,162	540,3	24,09	18,49	5,605	8,6	+ 9,0	4	587,4	611,5
5,216	540,3	24,10	18,43	5,676	8,5	+ 8,9	4	587,6	611,7
5,192	540,1	26,40	21,72	6,641	13,6	+ 16,1	6	586,7	613,1
5,085	540,0	27,57	22,00	5,523	8,3	+ 8,6	4	586,5	614,1
5,207	539,9	28,16	22,45	5,705	7,2	+ 6,4	3	591,6	619,7

Wichtig ist zu bemerken, daſs die in dieser Tafel enthaltenen Versuche unter sehr verschiedenen, oft für die Genauigkeit der Resultate sehr ungünstigen Umständen angestellt wurden. Man würde sicherlich weniger groſse Schwankungen in den Gesammtwärmen angetroffen haben, wenn man im Gegentheil die Umstände immer möglichst ähnlich zu machen gesucht hätte.

Ich glaube, man wird sich nicht sehr von der Wahrheit entfernen, wenn man annimmt, die Gesammtwärme des Wasserdampfs, der im Sättigungszustand unter einem Druck von $9^{mm},16$ entwickelt wird, welcher der Temperatur von 10°C entspricht, betrage 610 Einheiten. Für Wasser von 0° würde die Gesammtwärme nur einige Einheiten kleiner seyn.

Ich habe noch gesucht, die latente Wärme des gesättigten Wasserdampfs unter niedrigen Drucken durch eine andere Methode zu erhalten, welche, wie ich hoffe, diese Gröſse mit vieler Genauigkeit zu liefern vermag und nicht den Einwürfen ausgesetzt ist, die ich gegen das erste Verfahren erhoben habe. Allein diese, am Schlusse meiner Abhandlung über die Hygrometrie [1]) beschriebene Methode,

1) *Ann. de chim. et de phys. Sér. III. T. XV. p.* 227. (Auszugsweise in dies. Ann. Bd. LXV. S. 135.)

erfordert die Kenntniſs mehrer Data, über welche noch viel Unsicherheit herrscht. Namentlich muſs man kennen die Wärmecapacität der Luft und die Wärmemenge, welche die Luft während der Destillation absorbirt. Es schien mir nöthig, diese beiden Elemente durch neue Versuche zu bestimmen, und erst wenn diese beendet sind, werde ich die Bestimmungen der latenten Wärme des Wasserdampfs berechnen können.

Werfen wir einen Blick auf die Gesammtheit der vier letzten Tafeln, so wird es leicht zu erkennen seyn, ob die Erfahrung das eine oder andere der beiden Gesetze bestätigt, unter deren Wahl sich die Physiker theilen.

Nach dem Watt'schen Gesetz ist die Wärmemenge, welche man einem Kilogramm flüssigen Wassers von 0° zu seiner Verwandlung in gesättigten Dampf ertheilen muſs, gleich für jeden Druck. Diese Wärmemengen finden sich in der letzten Spalte unserer Tafeln; sie müſsten also constant seyn oder wenigstens nur die zufälligen, aus den Fehlern der Versuche entspringenden Schwankungen zeigen. Allein diese Zahlen wachsen mit dem Druck vollkommen regelmäſsig, von 610 an, dem Werth der Gesammtwärme des Wasserdampfs unter einem Druck von 0,01 Atmosphäre, bis zu 666, dem Werth derselben Gröſse unter dem Druck von 13,6 Atmosphären.

Das Southern'sche Gesetz besagt dagegen, daſs die Gesammtwärme weniger die sensible, vom Thermometer angezeigte, kurz die Wärme, welche man gewöhnlich *latente Verdampfungswärme* nennt, constant sey unter allen Drucken. Die letzten Spalten der Tafeln S. 548 und 551 enthalten diese Wärmen.

Wäre das Southern'sche Gesetz richtig, so müſsten die Zahlen dieser Spalten constant seyn; allein man sieht, daſs sie stufenweise abnehmen, von 560, welche dem Druck von 0,2 Atmosphären entspricht, bis zu 471, welche dem Druck von 13,6 Atmosphären angehört, oder gar von 600

Digitized by Google

bis 471, wenn man den Werth 610 — 10, welcher der Temperatur 10° entspricht, aus der Tafel S. 557 mit hinzuzieht.

Das Southern'sche Gesetz entfernt sich also noch mehr als das Watt'sche von den Resultaten der directen Erfahrung.

Es wäre nun das wahre Gesetz der Gesammtwärmen des gesättigten Wasserdampfs aufzusuchen; allein ich glaube nicht, daſs diese Untersuchung gegenwärtig mit einiger Aussicht auf Erfolg angestellt werden kann, denn es fehlen uns noch mehre Elemente, deren Kenntniſs mir zur Lösung des Problems absolut nothwendig erscheint. Wesentlich nöthig scheint mir, das Gesetz zu kennen, welches die Dichtigkeiten des gesätttigten und nicht gesättigten Dampfes unter verschiedenem Druck und bei verschiedener Temperatur regelt. Gewöhnlich nimmt man an, daſs sich die Dichtigkeiten des gesättigten und nicht gesättigten Dampfes, bei constanter Temperatur, nach dem Mariotte'schen Gesetz berechnen lassen, und daſs, unter gleichem Druck, aber bei verschiedenen Temperaturen, die Volume des nicht gesättigten Dampfes in der Annahme berechnet werden können, der Dampf dehne sich, wie auch seine Dichtigkeit seyn möge, für jeden Temperaturgrad um denselben Bruchtheil seines Volums bei 0° aus, um welchen sich für dasselbe Temperatur-Intervall die atmosphärische Luft ausdehnt, wenn sie Dichtigkeit hat, die sie unter dem Druck einer einzigen Atmosphäre besitzt. Allein die verschiedenen Untersuchungen, die ich in dieser Reihe von Abhandlungen veröffentlicht habe, machen es sehr wahrscheinlich, daſs diese Hypothesen weit von der Wirklichkeit abweichen, und es ist daher unerläſslich, diese Relationen durch directe Erfahrungen mit Sicherheit festzustellen.

Die in dieser Abhandlung auseinandergesetzten Messungen geben uns die Wärmemengen, welche ein Kilogramm Wasserdampf bei Sättigung unter verschiedenem Druck, folglich bei verschiedener Temperatur, abgiebt, wenn er in den Zustand des flüssigen Wassers von 0° zurückgeführt wird. Allein es scheint mir überdieſs wesentlich, die Wärmemenge

zu

zu kennen, die ein Kilogramm *nicht gesättigten Wasserdampfs bei verschiedener Temperatur, unter verschiedenem Druck* unter gleichen Umständen abgiebt. Dieſs wird Gegenstand einer künftigen Abhandlung seyn, welcher ich neue Untersuchungen über die specifische Wärme permanenter Gase und über die von ihnen bei der Zusammendrückung entwickelten Wärme hinzufügen werde.

Diese Data scheinen mir durchaus nothwendig, ehe man das physische Gesetz der Spannkraft des Wasserdampfs bei verschiedener Temperatur und das der Gesammtwärme, welche der Dampf unter bestimmten Umständen enthält, auf eine rationelle Weise zu bestimmen suchen kann.

Allein, wie auch das Gesetz seyn möge, welches die gesammten Wärmemengen mit den Temperaturen verknüpft, so kann man es immer, innerhalb der Gränzen meiner Versuche, numerisch nach steigenden Potenzen von t entwikkeln, und annehmen:

$$\lambda = A + BT + CT^2 + DT^3 + \ldots$$

wo $A, B, C, D, \ldots$ constante Coëfficienten sind.

Setzt man $\lambda = A$, so hat man das Watt'sche Gesetz, dessen Unrichtigkeit durch die vorstehenden Versuche erwiesen ist. Ich habe versucht, ob man meine Versuche durch eine Formel mit zwei Gliedern

$$\lambda = A + BT$$

mit hinlänglicher Genauigkeit ausdrücken könne.

Wir haben angenommen, es sey die Gesammtwärme in gesättigtem Wasserdampf bei der

Temperatur	$+10^\circ$ C.	(nach Taf. S. 557) . .	610 Einheiten
- -	$+63^\circ$ C.	(nach Taf. S. 551) . .	625 - -
- -	$+100^\circ$ C.	(nach Taf. S. 544) . .	637 - -
- -	$+195^\circ$ C.	(nach Taf. S. 548) . .	666 - -

Aus den beiden letzten Werthen, die mir volles Zutraun einflöſsten, berechnete ich die Constanten A und B und fand

$$A = 606{,}5 \qquad B = 0{,}305$$

so daſs die numerische Formel ist

$$\lambda = 606{,}5 + 0{,}305\, T$$

Digitized by Google

Diese Formel giebt für die Temperaturen + 10° C. und + 63° C. genau die beobachteten Gesammtwärmen wieder; denn es giebt

für + 10°	die Formel:	$\lambda = 609{,}6$,	der Versuch:	$\lambda = 610{,}0$
- + 63	-	625,2,	-	625,0

Ueberdieſs ist es kennbar, daſs für die verschiedenen Temperaturen, unter welchen die Versuche der Tafeln S. 548 und 551 angestellt wurden, die Unterschiede zwischen den Zahlen der Formeln und denen der Versuche niemals die wahrscheinlichen Beobachtungsfehler übertreffen. Man kann also annehmen, daſs obige numerische Formel unsere experimentellen Bestimmungen genügend darstelle, zumal die Versuche keiner so groſsen Genauigkeit fähig sind, daſs es nützlich seyn könnte eine dreigliedrige Formel zu Hülfe zu nehmen.

Provisorisch nehmen wir also die Formel

$$\lambda = 606{,}5 + 0{,}305\, T$$

als Ausdruck des numerischen Gesetzes der Erscheinung, erwartend, daſs ein tieferes Studium der Eigenschaften des Dampfs uns die Aufstellung des wahren physischen Gesetzes erlauben werde.

Nach dieser Formel ist die Gesammtwärme, welche in einem Kilogramm gesättigten Wasserdampfs von der Temperatur T enthalten ist, gleich der Wärmemenge, die ein Kilogramm gesättigten Wasserdampfs von 0° beim Uebergang in flüssiges Wasser von 0° abgiebt, vermehrt um das Product 0,305 T. Der Bruch 0,305 ist demnach eine *eigenthümliche Wärmecapacität* des Wasserdampfs, verschieden von den Wärmecapacitäten der Gase bei constantem Volum oder bei constantem Druck, aber innigst verbunden mit diesen. Es ist die Wärmemenge, die man einem Kilogramm gesättigten Wasserdampfs ertheilen muſs, um seine Temperatur um 1° C. zu erhöhen, sobald man zugleich diesen Dampf zusammendrückt, damit er im Sättigungszustand verbleibe.

Mittelst obiger Formel habe ich folgende Tafel berechnet:

Digitized by Google

Temperaturen des gesättigten Dampfs.	Entsprechende Spannkräfte		Gesammt-wärme.
	in Millimetern.	in Atmosphären.	
0°	4,60	0,006	606,5
10	9,16	0,012	609,5
20	17,39	0,023	612,6
30	31,55	0,042	615,7
40	54,91	0,072	618,7
50	91,98	0,121	621,7
60	148,79	0,196	624,8
70	233,09	0,306	627,8
80	354,64	0,466	630,9
90	525,45	0,691	633,9
100	760,00	1,000	637,0
110	1075,37	1,415	640,0
120	1491,28	1,962	643,1
130	2030,28	2,671	646,1
140	2717,63	3,576	649,2
150	3581,23	4,712	652,2
160	4651,62	6,120	655,3
170	5961,66	7,844	658,3
180	7546,39	9,929	661,4
190	9442,70	12,425	664,4
200	11688,96	15,380	667,5
210	14324,80	18,848	670,5
220	17390,36	22,882	673,6
230	20926,40	27,535	676,6

VIII. *Ueber eine neue sonderbare Anwendung des Verweilens der Eindrücke auf die Netzhaut; von Hrn. J. Plateau.*

(Mitgeth. vom Hrn. Verf. aus dem *Bullet. de l'acad. de Bruxelles T. XVI.*)

Man schneide aus weiſsem, hinreichend dickem Papier zwei Scheiben, die eine von 30, die andere von 33 Centmet. im Durchmesser. Man theile die erstere in acht gleiche Sectoren; streiche zwei gegenüberstehende derselben roth und zwei andere blau an, und zwar mit recht schönen Gummifarben; bemale dann zwei andere gegenüberstehende Sectoren, so wie einen kreisrunden Raum von 4 Centm.

Digitized by Google

Durchmesser, mit recht dunklem Schwarz, und lasse endlich die beiden letzten Sectoren weiſs (Taf. II. Fig. 7.), worin die Farben roth, blau, schwarz und weiſs, durch Schattirungen, und die Buchstaben *r*, *b*, *s*, *w* angedeutet sind). Nachdem dieses gemacht, bestreicht man die Scheibe mit einem farblosen Firniſs, welcher in die Poren des Papiers eindringt, und den weiſsen, wie den farbigen Theilen mehr Durchscheinenheit giebt [1]).

In der andern Scheibe mache man zwei Ausschnitte, von gleicher Form wie die Sectoren, aber nur bis auf 3 Centm. zum Umfange gehend, und von einer Winkelbreite, die nur drei Viertel von der der Sectoren beträgt. Nach dem Mittelpunkt hin lasse man zwischen ihren Enden einen Abstand von 4 Centm., und schwärze dann die ganze Scheibe. (Siehe Fig. 8 Taf. II.).

Durch Mütter befestige man nun diese Scheibe in ihren Mitten auf zwei kleinen kupfernen Rollen von 3 Centmet. Durchmesser, und bringe die letzteren so an einem Gestelle an, daſs die Scheiben, in verticaler und paralleler Stellung, 3 Centmet. von einander abstehen. Die Rollen nehmen Schnüre auf, die über andere, gröſsere Rollen gehen; die letzteren sind von Holz, beide 15 Centm. im Durchmesser und auf einer gemeinschaftlichen, mit einem Handgriff versehenen Axe befestigt. Endlich sind die Schnüre so umgeschlagen, daſs beide Rollen und folglich beide Scheiben sich in gleichem Sinne drehen. Dieſs System ist, wie man sieht, dem des Anorthoskops, so wie es ins Publikum gekommen ist, analog, bis auf die Gleichheit der Kupferrollen im Durchmesser, die Gemeinschaftlichkeit des Sinns ihrer Bewegungen, die geringere Zahl von Oeffnungen in der schwarzen Scheibe und die gröſsere Breite dieser Oeffnungen. Als Anorthoskop muſs auch das gegenwärtige Instrument des Abends angewandt werden, und zwar stark beleuchtet durch eine Lampe, die hinter der farbigen Scheibe zweckmäſsig

1) Damit auf der so gefirniſsten Scheibe die gefärbten Theile recht lebhaft seyen, wenn man sie im Durchsehen beobachtet, ist es gut, die Farben auf beiden Seiten des Papiers anzubringen.

Digitized by Google

aufgestellt worden; endlich muſs sich der Beobachter auf der anderen Seite des Apparats, d. h. gegenüber der schwarzen Scheibe, aufstellen und beide Augen in der Höhe der Mittelpunkte der Scheiben halten, während ein Anderer den Handgriff mit hinreichender Schnelligkeit dreht. Der Abstand des Beobachters vom Apparat muſs wenigstens ein Meter betragen.

Nach dieser Vorrichtung, denke man sich für einen Augenblick, die beiden Kupferrollen seyen mathematisch gleich, und dasselbe gelte auch sowohl von den beiden Holzrollen als von der Dicke beider Schnüre. Alsdann werden die Geschwindigkeiten beider Scheiben einander vollkommen gleich seyn, und, da sie in gleichem Sinne geschehen, so werden offenbar die beiden Querschnitte, wenn sie beim Beginn der Bewegung z. B. den rothen Sectoren entsprechen, ins Unbestimmte fortfahren einander zu entsprechen, so daſs der Beobachter, bei hinreichender Geschwindigkeit, den ganzen kreisrunden Raum von gleichmäſsig rothen Oeffnungen durchlaufen sieht, und darauf beschränkt sich die Wirkung des Apparats.

Allein diese vollkommne Gleichheit der Geschwindigkeiten läſst sich nicht verwirklichen; denn gesetzt, die Rollen wären auch so sorgfältig gearbeitet, daſs man ihre Durchmesser als vollkommen gleich betrachten könnte, und es hätten überdieſs die beiden Schnüre, als von einem selben Stück genommen, eine gleiche Dicke, so bedürfte es doch noch besonderer Vorsichtsmaſsregeln, um ihnen genau dieselbe Spannung zu geben; und ein sehr kleiner Unterschied in dieser Beziehung reicht hin, wenn auch noch so wenig, die Gleichheit ihrer Dicken und mithin auch die der Geschwindigkeit zu zerstören. Es wird also im Allgemeinen eine geringe Ungleichheit zwischen den Geschwindigkeiten beider Scheiben stattfinden, und eben auf dieser Ungleichheit beruht die Täuschung, von der hier die Rede seyn soll.

Gesetzt nämlich, die Farben seyen wie Fig. 7. gereiht, die Scheiben drehen sich in der durch die Pfeile angedeuteten Richtung und die schwarze Scheibe habe einen klei-

Digitized by Google

nen Ueberschuſs an Geschwindigkeit. Nun richte man es so ein, daſs ehe man den Apparat in Bewegung setzt, die Oeffnungen mit der Mitte ihrer Breite den Mitten der Breite der schwarzen Sectoren entsprechen. Alsdann wird offenbar der Beobachter zu Anfang der Bewegung nur eine vollkommene schwarze Fläche erblicken. Allein, da die relative Lage der Oeffnungen und schwarzen Sectoren sich vermöge des kleinen Geschwindigkeits-Ueberschusses ändert, so geschieht es nach einiger Zeit, daſs die Oeffnungen anfangen etwas in die rothen Sectoren einzugreifen und folglich sieht der Beobachter die schwarze Fläche sich gleichförmig mit einer schwachen Nüance von Roth färben. Das stets zunehmende Eingreifen der Oeffnungen in die rothen Sectoren macht hierauf, daſs diese Farbe immer lebhafter wird, und endlich geht sie, wenn die Oeffnungen sich gänzlich auf die rothen Sectoren projiciren, in ein glänzendes Roth über. Diese Farbe hält sich nun unverändert bis die Oeffnungen anfangen die weiſsen Sectoren zu übergreifen; alsdann beginnt das Roth auszublassen, geht langsam in ein immer helleres Rosa über und wird endlich weiſs. Dieses verändert sich allmälig in ein immer lebhafteres Blau, welches nach einiger Zeit anfängt dunkler zu werden, und darauf unmerklich vom Schwarz verdrängt wird. Endlich, bei fortgesetzter Bewegung, wiederholen sich die Erscheinungen in derselben Ordnung.

Die so erzeugten Farben sind sehr schön, ohne gerade viel Glanz zu haben; ihre Gleichförmigkeit ist vollkommen, und der Uebergang von der einen zur andern geschieht mit einer ungemeinen Lieblichkeit. Diese Täuschung stellt also innerhalb gewisser Gränzen das *Farbenklavier* (*clavecin oculaire*) des Paters Castel dar, und die Personen, denen ich es zeigte, fanden in der That ein groſses Vergnügen daran.

Ich wiederhole schlieſslich, daſs der ganze Erfolg des Versuchs auf der Herstellung einer angemessenen Ungleichheit in der Geschwindigkeit beider Scheiben beruht. Um dahin zu gelangen, muſs man bei der Anfertigung des In-

Digitized by Google

struments dafür sorgen, daſs die Durchmesser der Kupferrollen, so wie die der Holzrollen, möglichst gleich seyen und daſs auch die beiden Schnüre, die aus einem selben Stück genommen werden müssen, gleiche Spannung haben. Die kleinen Unterschiede, die trotz dieser Vorsichtsmaſsregeln immer verbleiben, liefern, wenigstens wenn nicht ein ganz besonderer Zufall obwaltet, eine hinlängliche Ungleichheit zwischen beiden Geschwindigkeiten, denn begreiflich muſs diese Ungleichheit nothwendig sehr gering seyn.

IX. *Ueber directe Wärme-Erzeugung durch Magnetisirung; von W. R. Grove.*

(Aus den *Proceedings of the Royal Society*, Mai 1849.)

Der Verfasser erinnert an die Versuche von Marrian, Beatson, Wertheim und de la Rive über die Ton-Erzeugung beim Magnetisiren von weichem Eisen. Er erwähnt auch eines von ihm selbst angestellten und im Januar 1845 veröffentlichten Versuchs, wobei eine mit Draht umwickelte Röhre gefüllt war mit der Flüssigkeit, in welcher magnetisches Oxyd (*magnetic oxide*) bereitet worden. Diese zeigte einem Beobachter beim Hindurchsehen ein Aufblitzen (*flash of Light*), wenn das Drahtgewinde elektrisirt (*electrized*) wurde.

Dieser Versuch führte ihm auf die Vermuthung, daſs beim Magnetisiren des Eisens eine Molecular-Veränderung in dessen ganzer Masse hervorgerufen werde, und, wenn dieſs der Fall, daſs eine Art von Molecular Reibung entstände und durch dieselbe Wärme erzeugt werden würde. Bei Prüfung dieser Vermuthung stellten sich indeſs Schwierigkeiten ein, hauptsächlich dadurch, daſs die Wärme, welche in dem den Elektromagneten umgebenden Draht beim Elek-

Digitized by Google

trisiren erregt wird, die etwa beim Magnetisiren entwickelte Wärme verdeckte.

Nach mehren Versuchen glaubt indeſs der Verfasser diese Störung ganz beseitigt zu haben, dadurch, daſs er die Pole eines Elektromagneten mit Wasser umgab. Auf diese Weise und indem er den Anker (*Keeper*) mit Flanell und anderem Material (*expedients*) bekleidete, war er im Stande in einem cylindrischen Anker von weichem Eisen durch rasches Magnetisiren und Demagnetisiren eine Temperatur-Erhöhung hervorzubringen, welche die in dem Elektromagnet entstandene um mehre Grade übertraf, und nicht durch Leitung oder Strahlung von diesem Magnete zugeführt seyn konnte. Durch Füllen der Behälter mit Wasser, kälter als der Elektromagnet, konnte dieser erkaltet werden, während der Anker sich beim Magnetisiren erwärmte.

Später erhielt der Verfasser entschiedene thermische Wirkungen in einem Stab von weichem Eisen, der einem rotirenden Stahlmagnet gegenüber lag; er gebrauchte dabei einen empfindlichen thermo-elektrischen Apparat, der Hrn. Gassiot gehörte.

Um die Wirkungen magneto-elektrischer Ströme zu entfernen, machte der Verf. ähnliche Versuche mit nicht-magnetischen Metallen, und mit kieselborsaurem Bleioxyd, statt der eisernen Anker genommen; allein es zeigten sich keine thermische Wirkungen.

Dann versuchte er magnetische Metalle, Nickel und Kobalt, und mit beiden erhielt er, proportional ihrer magnetischen Intensität, thermische Wirkungen.

Der Verf. betrachtet diese Versuche als entscheidenden Beweis, daſs beim Magnetisiren von Eisen oder einem anderen magnetisirbaren Metalle eine Temperatur-Erhöhung stattfinde.

Digitized by Google

X. *Notiz über den Gegensatz von Matt und Glanz; von H. Schröder.*

Unter *Glanz* versteht man bekanntlich die durch regelmäſsige Reflexion auf glatten Oberflächen entstehende, mehr oder weniger vollkommene, Spiegelung des Lichts. Die Bedingung der Wahrnehmung des Glanzes ist immer, daſs das Object zwischen dem Auge und der Lichtquelle sich befinde, und man weiſs, daſs der Glanz um so intensiver ist, je schiefer das Licht auf eine glatte Oberfläche einfällt. — *Matt* nennt man die Oberflächen, welche wegen der Feinheit ihrer Unebenheiten an jeder Stelle eine spiegelnde Reflexion des Lichts nicht zulassen. Soweit liegt die Sache in Jedermanns Wissen. Ich finde jedoch nirgends ein eigenthümliches Verhalten matter Oberflächen hervorgehoben, welches mir häufig aufgefallen ist, und einen directen Gegensatz zu der Erscheinung des Glanzes bildet. Es ist dasselbe für die optische Wirkung namentlich aller opaken, pulverförmigen Farbstoffe nicht ohne Bedeutung, und für die Farbenlehre vielleicht von Interesse.

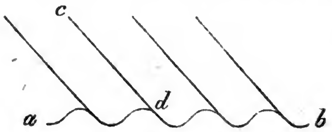
Wenn man eine matte, opake Oberfläche, z. B. eine pulverförmige Farbe, zwischen die Lichtquelle und das Auge hält, und in schiefer Richtung betrachtet, so lagert sich ein *Schatten*, ein *Grau* über der Farbe ab, welches um so tiefer wird, je schiefer die Beleuchtung ist. Befindet sich hingegen das Auge *zwischen* der matten Oberfläche und der Lichtquelle, oder auch hinter der Lichtquelle, und man betrachtet die Fläche bei schiefer Beleuchtung, so lagert sich *weiſses* Licht auf der Farbe ab; dieselbe erscheint um so heller, je schiefer die Beleuchtung ist.

Pulverige Farben erscheinen daher mit sehr verschiedenen Nüancen, je nachdem sie betrachtet werden. In der Lage, in welcher bei glatten Oberflächen der Glanz eintreten würde, erscheinen sie im Gegensatz hiervon dunkel

Digitized by Google

und ins Graue spielend; befindet sich aber das Auge hinter der Lichtquelle, oder zwischen der Lichtquelle und dem Object, also in einer Lage, in welcher glatte Flächen am wenigsten erleuchtet gesehen werden, so erscheinen die matten Farben am hellsten und ins Weiſse spielend. Die eigenthümliche *Färbung* tritt am intensivsten bei senkrechter Betrachtuug der Fläche hervor, in welcher sich weder jenes Grau, noch jenes weiſse Licht mit der Farbe mischt. Endlich ist der erwähnte Contrast um so auffallender, je heller die betrachtete Farbe an sich ist; denn an sich dunkle Farben werden durch das sich auflagernde Grau in der ersten Stellung weniger auffallend abgedunkelt und es lagert sich in der zweiten Stellung weniger weiſses Licht auf, weil sie davon nur einen geringeren Theil reflectiren. Wird eine matte Farbe in farbigem Licht betrachtet, so spielt sie in der ersten Lage ebenfalls ins Graue, in der zweiten ebenfalls ins Helle mit der Nuance, die der Farbe der Lichtquelle entspricht, wenn sie dieselbe überhaupt zu reflectiren geeignet ist.

Die Erklärung dieser Erscheinungen ergiebt sich so einfach, daſs sie leicht theoretisch vorausgesehen werden können.



Es stelle in nebenstehender Figur *ab* die matte Oberfläche vor, deren feine Unebenheiten hier in groſsem Maſsstabe angedeutet sind, *cd* die Richtung des einfallenden Lichtes, so werden alle Unebenheiten der Fläche auf der Seite, von welcher das Licht kommt, erleuchtet seyn, auf der Hinterseite aber im Schatten liegen. Betrachtet das Auge nun diese Fläche so, daſs es sich zwischen ihr und der Lichtquelle befindet, in schiefer Richtung, so sieht es vorzugsweise nur die erleuchtete Seite der Unebenheiten; die Farbe spielt also ins Helle. Liegt aber die Fläche zwischen der Lichtquelle und dem Auge, so sieht dasselbe vorzugsweise nur die Schattenseite der Unebenheiten, und die Farbe verdunkelt sich,

oder scheint mit Grau gemischt. Bei schiefer Beleuchtung und senkrechter Betrachtung sieht das Auge gleichmäſsig die erleuchtete Seite und die Schattenseite der Unebenheiten, und folglich den mittleren Farbenton.

Ist die Substanz der matten Fläche nicht opak, sondern durchsichtig oder durchscheinend, so kommt natürlich die Wirkung des durchgelassenen Lichts auf der Schattenseite der Unebenheiten mit in Betracht, und die Contraste finden nicht mehr in der angeführten Ordnung statt.

Mannheim den 1. October 1849.

XI. *Drehung der Polarisationsebene der strahlenden Wärme durch Magnetismus; von den HH. F. de la Provostaye und P. Desains.*

(*Ann. de chim. et de phys. Ser. III. T. XXVII. p.* 232.)

Kurze Zeit nach Hrn. Faraday's glänzender Entdeckung der Drehung der Polarisationsebene des Lichts durch Magnetismus zeigte Hr. Wartmann an, daſs er denselben Versuch mit strahlender Wärme gemacht habe [1]). Es traten ihm viele praktische Schwierigkeiten entgegen. Er benutzte die Wärme einer Lampe und polarisirte sie partiell, indem er sie durch zwei gegeneinander rechtwinkliche Glimmersäulen gehen lieſs. Die Elektromagnete und ein Steinsalzcylinder waren zwischen diesen Säulen, also dem thermoelektrischen Apparat sehr nahe, aufgestellt. Das Galvanometer dagegen stand in groſser Ferne, um es vor der Wirkung der Elektromagnete zu schützen; allein daraus entstand eine bedeutende Vergröſserung in der Länge der Kette und eine Verringerung der Empfindlichkeit.

Trotz aller dieser Uebelstände, die er vollständig angegeben, aber nicht zu entfernen vermocht hatte, glaubte

1) *L'Institut* No. 644 vom 6. Mai 1846 (Ann. Bd. 71, S. 473. P.)

Digitized by Google

Hr. Wartmann zu erkennen, daſs die Galvanometernadel, nachdem sie unter dem Einfluſs der nicht durch die Glimmersäulen aufgefangenen Strahlung zu einer stabilen Ablenkung gelangt war, abermals abwich und eine andere feste Lage annahm, wenn er einen Strom wirken lieſs, was eine Drehung der Polarisationsebene der Wärme anzudeuten schien.

Da einige Personen zu Paris (z. B. Hr. Bertin) sich vergebens bemüht haben, diese Erscheinungen hervorzubringen, so haben wir es nicht für überflüssig gehalten, diese Versuche wieder aufzunehmen und eine Methode anzugeben, welche mit Leichtigkeit zum Erfolge führt.

Wir haben an dem Verfahren des Hrn. Wartmann hauptsächlich drei Abänderungen angebracht, nämlich 1) Sonnenwärme angewandt, 2) als Polarisations-Apparate zwei achromatische Kalkspathprismen genommen, und 3) diese mit ihren Hauptschnitten gegeneinander nicht um 90°, sondern, was uns unerläſslich scheint, nahezu um 45° aufgestellt.

Die Anwendung des Kalkspaths gestattet die Elektromagnete in groſser Entfernung von der thermo-elektrischen Säule aufzustellen. Was die Kalkspathprismen betrifft, so zeigt das Malus'sche Gesetz alle Vorzüge bei ihrer Anwendung. Nehmen wir nämlich die Ablenkung, welche der durchgehende Strahl beim Parallelismus der Hauptschnitte bewirkt, zur Einheit an, so wird die Ablenkung, wenn die Prismen einen Winkel von 45° bilden, gleich $\cos^2 45 = \frac{1}{2}$. Läſst man nun den Strom wirken und dieser bewirkt eine Drehung der Polarisationsebene gleich δ, so wird die Ablenkung je nach der Richtung des Stroms, $\cos^2(45^\circ - \delta)$ oder $\cos^2(45^\circ + \delta)$, und man hat also, als Unterschied der beobachteten Wirkungen, wenn man den Strom in entgegengesetzten Richtungen gehen läſst.

$$\cos^2(45^\circ - \delta) - \cos^2(45^\circ + \delta) = \sin 2\delta.$$

Stellt man dagegen die Hauptschnitte auf 90°, so wird der Unterschied der Ablenkungen bloſs

Digitized by Google

$$\cos^2(90^\circ - \delta) - \cos^2 90^\circ = \sin^2\delta$$
$$\cos^2(90^\circ + \delta) - \cos^2 90^\circ = \sin^2\delta$$

$\sin^2\delta$ ist aber bedeutend kleiner als $\sin 2\delta$; denn setzt man z. B. $\delta = 8^\circ$, so ist 2δ mehr als das 14fache von $\sin^2\delta$.

Das Auge nimmt den Uebergang vom Dunklen zum Hellen zwar gut gewahr, aber den Unterschied in der Helligkeit zweier Bilder beurtheilt es schlecht. Nicht so verhält es sich mit dem thermoskopischen Apparat. Wenn es sich also um Wärme handelt, hat es groſsen Vortheil so zu verfahren wie wir.

Nun zum Detail des Versuchs. Der von einem Heliostat reflectirte Sonnenstrahl ging durch ein erstes achromatisches Kalkspathprisma. Das auſserordentliche Bündel wurde aufgefangen; das ordentliche dagegen ging durch den Elektromagnet des Ruhmkorff'schen Apparat und durch ein zwischen dessen Polen befindliches Stück Flintglas von 38 Mllm. Dicke. Darauf trat es, in etwa $3^m,5$ Abstand, in das zweite Kalkspathprisma ein, spaltete sich abermals und gab zwei Bilder, von denen das eine mit der, vier Meter vom Elektromagnet entfernten thermo-elektrischen Säule aufgefangen wurde. Das Galvanometer stand von dieser störenden Kraft noch weiter ab.

Durch directe und wiederholte Versuche überzeugte man sich, daſs die Herstellung des Stroms kein Inductionsphänomen veranlaſste und daſs die Elektromagnete keine wahrnehmbare Einwirkung auf die Magnetnadel ausübten, da diese unter deren Einfluſs vollkommen ruhig auf Null verblieb. Um dieſs zu begreifen, muſs man bedenken, daſs die entgegengesetzten Pole einander sehr nahe standen und daſs sie gleichzeitig auf ein sehr entferntes und fast vollkommen astatisches System wirkten. Man könnte fürchten, daſs die Elektromagnete, obwohl ohne Wirkung auf die Nadel in ihrer Nullstellung, doch auf sie gewirkt hätten, wenn sie durch den Einfluſs der Wärmestrahlung schon abgelenkt war. In der That wäre dieſs möglich, wenn die Nadel in ihrer ersten Lage dieselbe Richtung gehabt hätte wie die Linie, welche ihren Mittelpunkt mit dem Elektromagnet

verband, und sie, nach erfolgter Ablenkung, einen beträchtlichen Winkel mit dieser Richtung gebildet hätte. Bei unseren Versuchen war gerade die umgekehrte Bedingung verwirklicht, so daſs die Componente der magnetischen Wirkung bei einer Bewegung der Nadel immer mehr abnahm und bei ihrer gröſsten Ablenkung beinahe Null ward. Wenn also diese Componente schon im ersten Fall keine Wirkung hatte, so muſste dieſs um so mehr für den zweiten gelten.

Mittelst zweier Zwingen *A* und *B* konnte man den elektrischen Strom bald in der einen, bald in der andern Richtung durch die Drähte des Elektromagnetes leiten. Im Nachstehenden sind die beobachteten Ablenkungen für diese beiden Fälle mit *A* und *B*, so wie für den Fall, daſs kein Strom wirkte, mit *O* bezeichnet.

Versuche am 22. Sept. mit einer Muncke'schen Batterie von 50 groſsen, obwohl schon gebrauchten Elementen.

Erste Reihe.

A	O	A	O
21°,0	19°,0	21°,4	18°,6.

Zweite Reihe.

O	O	B	O	A	B	A	B	O
20°,5	20°,6	18°,6	20°,9	23°,6	18°,8	22°,0	18°,0	19°,9

Dritte Reihe.

B	B	A	O
17°,4	17°,1	19°,5	18°,3.

Versuche am 29. Sept. mit einer Bunsen'schen Säule von 30 wohl gereinigten und amalgamirten Elementen.

Erste Reihe.

O	A	B	O	B	O
12°,0	14°,9	8°,6	11°,7	8°,8	11°,8

Zweite Reihe.

O	B	A
18°,4	14°,9	21°,7

Zu bemerken ist dabei, daſs wenn hier die Hauptschnitte der Prismen senkrecht gewesen wären, die anfangs Nullgleiche Ablenkung bei der Wirkung des Stroms kaum eine halbe Abtheilung betragen haben würde.

Digitized by Google

Um endlich jeglichen Einwurf zu beseitigen, machte man noch eine dritte Reihe von Versuchen unter Fortnahme des Flintglases und Beobachtung der Ablenkungen, welche die Sonnenstrahlen erzeugten, wenn man wie vorhin den elektrischen Strom bald in der einen bald in der andern Richtung den Draht des Elektromagnets durchlaufen lieſs.

Strom:	*A*	*B*	*A*
Ablenkungen:	16°,5	16°,8	16°,8.

Die Ablenkungen sind, wie es seyn muſs, einander gleich, was beweiſst, daſs der elektrische Strom und der Elektromagnet die Ablenkungen dadurch änderten, daſs sie auf das Flintglas und nicht auf die Galvanometernadel wirkten.

Durch vorstehende Versuche ist, wie wir glauben, die Drehung der Polarisationsebene der strahlenden Wärme unter dem Einfluſs des Magnetismus auf eine unwiderlegliche Weise festgestellt.

XII. *Ueber den Dillnit und Agalmatolith, die Begleiter des Diaspors von Schemnitz; von Adolph Hutzelmann.*

(Uebersandt aus den Berichten über die Mittheilungen von Freunden der Naturwissenschaften in Wien.)

Der Diaspor von Schemnitz ist im Jahre 1843 von Hrn. Bergrath Haidinger beschrieben worden, sowohl nach den Krystallformen, als nach seinen übrigen naturhistorischen Eigenschaften, besonders den merkwürdigen Erscheinungen des Trichroismus in den senkrecht auf einander stehenden Richtungen. Hr. General-Probirer A. Löwe fand ihn entsprechend der Formel $\dddot{Al}\,\dot{H}$ zusammengesetzt aus

Alaunerde	85,131
Wasser	15,000
	100,131.

Digitized by Google

Das spec. Gewicht wurde von ihm = 3,340 gefunden.

Das Gestein, in welchem die Krystalle eingewachsen vorkommen, zeigt sich auf den ersten Blick von sehr verschiedener Beschaffenheit. Schon Hr. Theodor Karafiat hatte unter der Leitung des k. k. Hrn. General-Probirers Löwe Analysen desselben vorgenommen. Auf Veranlassung des Hrn. Bergraths Haidinger untersuchte ich die sämmtlichen Varietäten in mineralogischer und chemischer Beziehung, zu dem Zwecke um ihre Natur kennen zu lernen, und sie unter einander und mit den übrigen bisher bekannten Mineralspecies zu vergleichen.

Die Varietäten sind sämmtlich derb, ohne Anzeichen von Krystallisation oder Individualisirung. Sie lassen sich in drei Hauptabtheilungen bringen:

A. Grau, auch wohl etwas grünlich. Schwacher Fettglanz. Gleichförmig, wenn auch meistens nur wenig durchscheinend. Bruch splittrig. Härte = 2,5 ... 3,0. Gewicht = 2,735.

B. Weiſs. Undurchsichtig. Bruch flachmuschelig ... eben. Matt, doch von festem Zusammenhange. Härte = 3,5. Gewicht = 2,835. Hängt wenig an der Zunge.

C. Weiſs. Undurchsichtig. Erdig. Matt. Härte = 1,8 ... 2,0. Gewicht = 2,574. Hängt stark an der Zunge.

Von diesen drei Varietäten waren die beiden *A* und *C* von Hrn. Karafiat mit groſser Genauigkeit analysirt, ich nahm die Varietät *B* vor. Folgende Resultate wurden erhalten:

	A.	*B.*	*C.*
Kieselsäure	49,50	22,40	23,53
Thonerde	27,45	56,40	53,00
Kalkerde	5,56	Spur	0,88
Talkerde	0,72	0,44	1,76
Eisenoxydul	1,03	Spur	0,00
Manganoxydul	Spur	Spur	0,00
Kali und Natron	10,20	Spur	0,00
Wasser	5,10	21,13	20,05
	99,56	100,37	99,22.

In

Digitized by Google

In Schemnitz wurde die erste dieser Varietäten ganz uneigentlich *Pimelit* genannt, die zweite nannte man *Bildstein*, die dritte *Kollyrit*. Nun stimmt aber die erste in ihrer chemischen Beschaffenheit ganz nahe überein mit dem Agalmatolith, dessen Formel $\dot{K}\dddot{Si} + 2\dddot{Al}^2\dddot{Si}^3 + 3\dot{H}$ ist, und ist auch in ihren naturhistorischen Eigenschaften gar nicht von demselben unterschieden, daher sie billig mit demselben Namen bezeichnet wird.

Die Varietäten *B* und *C* stimmen eben so genau unter einander überein, als sie von allen andern bekannten wasserhaltigen Thonerdesilicaten sich unterscheiden. Weder ist *B* Bildstein oder Agalmatolith, noch auch *C* Kollyrit ($\dddot{Al}^3\dddot{Si} + 15\dot{H}$), wovon eine Varietät von Schemnitz nach Klaproth enthält:

Kieselerde	12,0
Thonerde	45,0
Wasser	42,0.

Haidinger schlägt vor, die neue Zusammensetzung nach dem Fundorte bei Dilln, unweit Schemnitz, *Dillnit* zu nennen.

Der Dillnit kommt daselbst in unregelmäſsigen Trümmern von verschiedener grünlicher oder grauer Färbung, am Contacte von Diorit und Kalkstein, auf dem Kronprinz-Ferdinand-Erbstolln des Dillner Georgistollns vor. Schwefelkies und Diaspor sind darin eingewachsen. Auch Fluſsspath findet sich dabei. Man glaubt an manchen Stellen bei den verschiedenen Stücken den Veränderungen mit dem Auge folgen zu können, wie sich in dem katogenen Bildungsfortgange nach und nach das Thonerdehydrat concentrirte, um als Diaspor herauszukrystallisiren, während die Festigkeit der Grundmasse abnahm, so daſs man die gröſsten, durchsichtigsten und am besten auskrystallisirten Individuen gerade in der am meisten pulverigen Varietät antrifft [1]).

1) Die beiden Vorkommen des Dillnits tragen in ihrem Aeuſsern nicht den Charakter krystallinischer Bildung und daher auch nicht der Indi-

Digitized by Google

XIII. *Erläuterung zu einer Note von M. L. Frankenheim in den Annalen Bd.* 77, *S.* 445.

Um aus der Erhebung einer tropfbaren Flüssigkeit in Capillarröhren diejenige Masse zu berechnen, welche mittelst Adhäsionsplatten über den waagerechten Spiegel gehoben werden kann, hat Poisson bekanntlich die Formel $p = \pi r^2 \mu \sqrt{2a^2} - \frac{\pi r \mu a^2}{3}$ gegeben; wo p das Gewicht des hervorgehobenen flüssigen Cylinders, μ das von 1 CC. derselben Flüssigkeit bedeutet.

Setzt man die Höhe dieses Cylinders, oder die Dicke der gehobenen Schicht gleich b; so ist $b = \pi r^2 \mu b$; daher $b = \sqrt{2a^2} - \frac{a^2}{3r}$.

vidualität an sich, den man chemischen Formeln genau zu entsprechen erwarten dürfte. Ein wechselnder Gehalt von Thonerdehydrat dürfte die Unterschiede gut erklären, der in den festen Stücken noch beigemengt, in den pulverigen schon — als Krystalle von Diaspor — ausgeschieden wäre. Von den folgenden vier Mischungsverhältnissen:

	I.	II.	III.	IV.
Kieselerde	22,33	22,41	24,36	24,97
Alaunerde	55,92	56,14	54,87	55,56
Wasser	21,75	21,15	20,77	19,47

ist II. Hutzelmann's Analyse des festen Dillnits, III. Karafiat's Analyse des erdigen Dillnits, mit Uebergehung der Nebenbestandtheile auf 100 berechnet; IV. entspricht der Formel: $\dddot{\text{Al}}^2\dddot{\text{Si}}+4\dot{\text{H}}$; I. aber der Formel: $4(\dddot{\text{Al}}^2\dddot{\text{Si}}+4\dot{\text{H}})+\dddot{\text{Al}}\dot{\text{H}}^4$; die sich von der vorhergehenden nur durch die Gegenwart eines Thonerdehydrats unterscheidet. Begreiflich ist dieſs mehr wasserhaltig — der amorphe, traubige Gibbsit hat die Formel $\dddot{\text{Al}}\dot{\text{H}}^3$ — als der in dem erdigen Dillnit rein auskrystallisirte Diaspor $\dddot{\text{Al}}\dot{\text{H}}$.

Die Formel IV. läſst sich selbst wieder auflösen in $\dddot{\text{Al}}\dddot{\text{Si}}+2\dot{\text{H}}$, die des Nacrits, mehr $\dddot{\text{Al}}\dot{\text{H}}^2$ einer andern Thonerdehydratverbindung, die wohl in der Bildung von festen Mischungsverhältnissen, die endlich eine krystallinische Form annahmen, in dem allmähligen Fortgang der Gebirgsbildung vielfältig wechseln mögen.

Haidinger.

Die Dicke der Schicht ist, wie man sieht, vom Durchmesser der Adhäsionsplatten nicht unabhängig, und dieser Einfluſs, eine Folge der Einbiegung der Flüssigkeit am Rande der Adhäsionsplatte, beginnt erst bei einer Plattengröſse, beträchtlicher als diejenige, welche man bei directen Adhäsionsversuchen anzuwenden pflegt, unmerklich zu werden. Der zweite Theilsatz, der jene Abhängigkeit ausdrückt, kann also, wenn es sich darum handelt, *b* aus feinen Messungen der Capillarsäule, so wie Frankenheim gethan hat, oder umgekehrt, so wie Buys-Ballot versuchte, die Capillarerhebung aus Adhäsionsversuchen abzuleiten, nicht vernachlässigt werden.

Ich habe mich indessen jetzt überzeugt, daſs dieser Umstand Frankenheim nicht entgangen war, und daſs er den von ihm für Dicke und Gewicht der gehobenen Schicht berechneten Zahlen nur eine ideale Bedeutung, nämlich die eines Gränzwerthes hat beigelegt wissen wollen. Ich bedauere, durch die von Hrn. Frankenheim gebrauchten und ihm ganz eigenthümlichen Ausdrucksweisen irre geführt, diesen Punkt, der indessen glücklicher Weise ohne groſse Bedeutung ist, da er den Werth der von ihm mitgetheilten wichtigen Erfahrungsresultate ganz unberührt läſst, früher übersehen zu haben.

Daſs übrigens von dem Referenten in dem Jahresberichte die Bedeutung des Zeichens H oder $(10a)^2$ verkannt worden sey, würde Frankenheim nicht haben behaupten, noch auch nur voraussetzen können, wenn er eine einzige Seite weiter rückwärts gelesen hätte.

Gieſsen am 29. October 1849.

Buff.

Digitized by Google

XIV. *Ueber die Richtung der Schwingungen in polarisirten Lichtstrahlen; von Hrn. Babinet.*

(*Compt. rend. T. XXIX. p.* 514.)

Die Frage nach der Richtung der Schwingungen im polarisirten Lichte ist theoretisch der Gegenstand zahlreicher Untersuchungen der Mathematiker gewesen. Ich habe sie mittelst bekannter Versuche zu lösen gesucht. Ich glaube nämlich aus zwei, Hrn. Arago angehörigen, Versuchen schlieſsen zu können, *daſs die Schwingungen in der Polarisationsebene selbst geschehen,* entgegengesetzt der Ansicht von Fresnel.

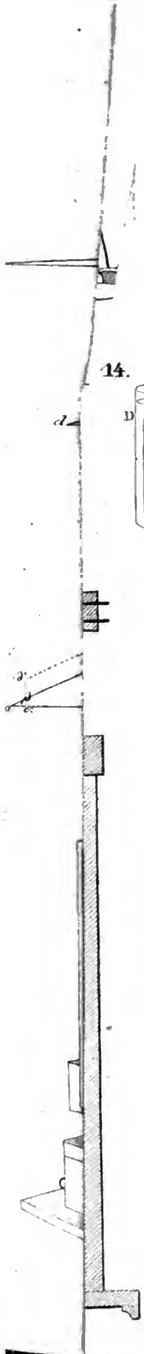
Erster Versuch. — Ein weiſses, senkrecht von der Sonne beleuchtetes Papier, sehr schief durch das Polariskop betrachtet, sendet, fast parallel mit der Papierfläche, Licht aus, welches merklich polarisirt ist und zwar in der Ebene des Papiers. Diesem Resultat des Hrn. Arago füge ich hinzu, daſs die Polarisation dieselbe ist bei dem Licht, welches in einer gleichen Richtung unterhalb des Papierblatts wahrgenommen wird.

Zweiter Versuch. — Eine weiſsglühend gemachte Metallplatte, sehr schief beobachtet, giebt auch dieselbe Polarisation. Bekanntlich hat Hr. Arago daraus ein Mittel hergeleitet, das von starren oder flüssigen Körpern ausstrahlende Licht von dem zu unterscheiden, welches von gasigen Körpern im Glühzustande ausgeht; die Sonne gehört zu letzteren. Hier kann man nicht mehr die Effecte der Reflexion zum Einwurf nehmen, da der Körper an sich leuchtend ist.

Aus diesen beiden Versuchen schlieſse ich, daſs die Lichtschwingungen eines polarisirten Strahls in der Polarisationsebene selbst geschehen.

Gedruckt bei A. W. Schade in Berlin, Grünstr. 18.

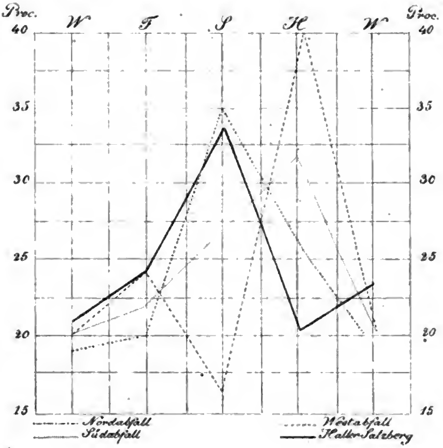
Digitized by Google



Taf. I.

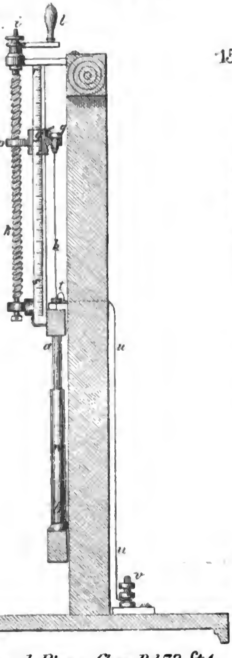
Taf. II

10.



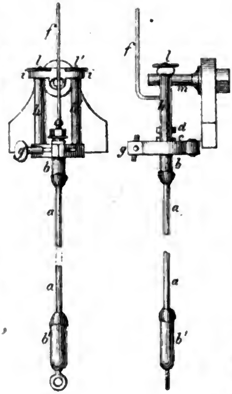
14.

18.



15.

16.

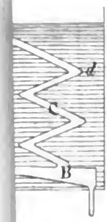


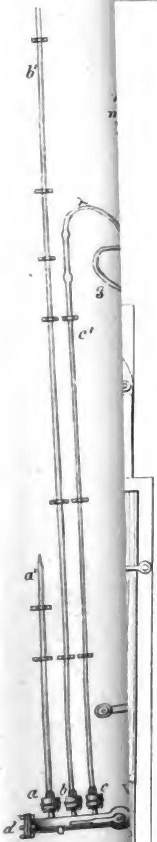
Digitized by Google

XI

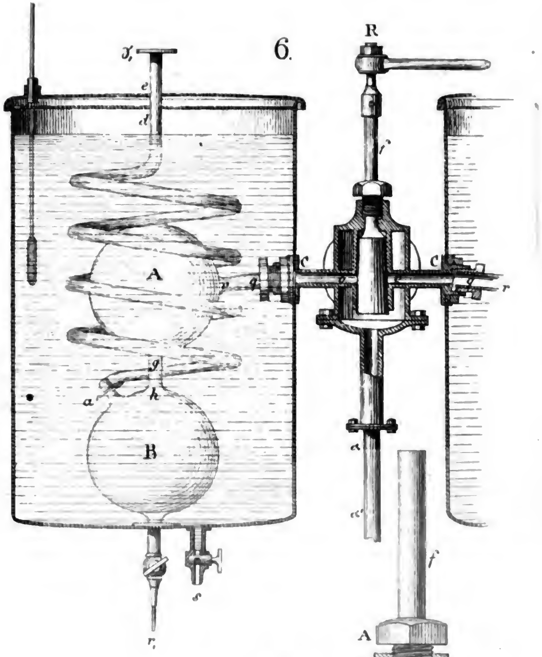
Digitized by Google

2.

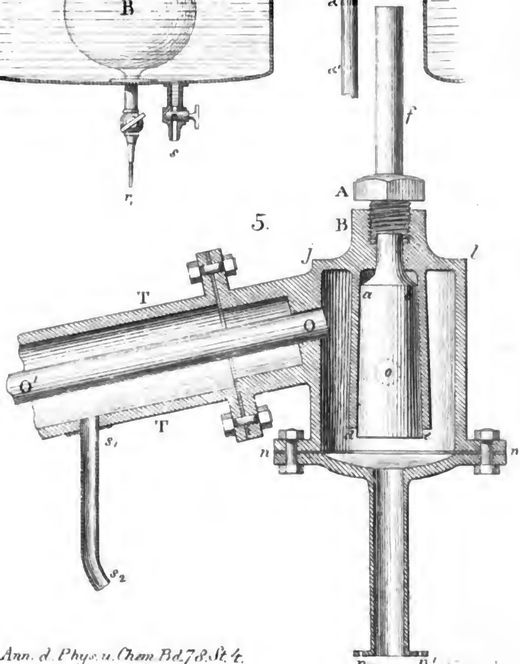




6.



5.



Gui

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

AUG 21 1934

Digitized by Google

Digitized by Google